I. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit Aluminium und Magnesium.

II. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins und der Phenole im allgemeinen mit Neutralsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Denzel

aus Tübingen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tübingen

Druck von H. Laupp jr

1917.

Von der Fakultät angenommen den 6. Februar 1917.

Referent: Prof. Dr. W. Wislicenus.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. F. Weinland im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Dankbarkeit Ausdruck zu geben, die ich meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

schulde für das mir während meiner Studienzeit in reichem Maße bewiesene Wohlwollen und für die vielseitige Anregung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Desgleichen weiß ich mich dem Vorstande des chemischen Instituts,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung . . . . . 1—14

I. Ueber die komplexen Anionen, welche das Aluminium mit dem Brenzcatechin bildet.

Allgemeiner Teil . . . . . 15—18
Experimenteller Teil . . . . . 31—36

II. Ueber ein komplexes Anion des Magnesiums mit Brenzcatechin, sowie über eine Magnesium-Brenzcatechinverbindung.

Allgemeiner Teil . . . . . 19—20
Experimenteller Teil . . . . . 37—39

III. Ueber ein Ammoniumsalz einer violetten Pyrogallol-Ferrisäure.

Allgemeiner Teil . . . . . 20—21
Experimenteller Teil . . . . . 39—40

IV. Ueber die Fähigkeit des Brenzcatechins und anderer Phenole, sich mit Neutralsalzen zu vereinigen unter Bildung von Verbindungen, welche den Aquosalzen entsprechen.

Allgemeiner Teil . . . . . 21—28
Experimenteller Teil:
A. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit den Alkalisalzen der Brenzcatechin-Aluminiumsäure . . . . . 40—42
B. Ueber saure und übersaure Alkalisalze des Brenzcatechins . . . . . 42—45
C. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit Alkalisalzen von Carbonsäuren . . . . . 46—52
D. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit benzolsulfonsaurem Kalium und Calciumchlorid . . . . . 52—54
E. Ueber Verbindungen einiger anderer Phenole mit Kaliumacetat . . . . . 54—55

V. Ueber Verbindungen von Neutralsalzen mit Brenzcatechin und gleichzeitig mit Essigsäure.

Allgemeiner Teil . . . . . 28—30
Experimenteller Teil . . . . . 55—57

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0032

Einleitung.

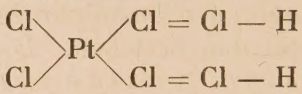
In der jetzigen anorganischen Chemie spielen die sogenannten Komplexverbindungen eine große Rolle. Während man früher nur solche Säuren, Basen oder Ionen als Komplex bezeichnete, welche die Reaktion der Elemente oder Säurereste, aus denen sie bestehen, nicht oder nur noch teilweise zeigten — als Typus kann das Ferrocyanion dienen —, ist man durch die Forschungen der letzten 20 Jahre dazu gekommen, derartige Komplexe in allen denjenigen anorganischen Verbindungen anzunehmen, welche nicht lediglich aus zwei Elementen bestehen. Die letzteren, wie die Oxyde, Halogenide, Nitride usw., nennt man nach dem Vorgange A. Werners Verbindungen erster Ordnung. Alle anderen, wie die Sauerstoffsalze, die Hydrate, die Doppelsalze, die Ammoniakate, sind Verbindungen höherer Ordnung und ihre Konstitutionserforschung hat dazu geführt, in ihnen entweder Salze komplexer Säuren oder Salze komplexer Basen oder elektrisch neutrale Komplexe zu erblicken.

Wenn sich Schwefelsäureanhydrid mit einem Molekül Wasser verbindet, entsteht eine Verbindung, welche in wässeriger Lösung zweifellos SO_4-Ionen enthält. Verbindet sich andererseits Platintetrachlorid mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff, so entsteht eine Verbindung, in deren wässeriger Lösung das Ion $PtCl_6$ sich befindet. Dies geht sowohl aus dem physikalisch-chemischen, als dem analytischen Verhalten der wässerigen Lösung dieser Verbindung hervor. Es entstehen somit sowohl durch Vereinigung von Wasser mit dem Oxyd SO_3, als auch durch Addition von HCl an das Chlorid $PtCl_4$ Ver-

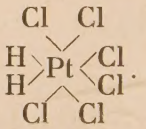
bindungen, welche beide in wässeriger Lösung in ein komplexes Anion und in Wasserstoffionen zerfallen, d. h. Säuren sind.

Während man die erstere Verbindung, die Schwefelsäure, mit den gewöhnlichen Valenzen schreiben kann, ist dies bei der zweiten, der Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure, nicht der Fall. Daher wurden diese zweifellos analogen Verbindungen nicht nur hinsichtlich der Auffassung ihrer Konstitution, sondern auch hinsichtlich der Systematisierung auseinandergerissen.

Zwei Versuche in der Aufstellung von Konstitutionsformeln für Säuren vom Typus der Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure, nämlich der Chlorosäuren und der Chlorosalze überhaupt, wurden gemacht, um ihre Zugehörigkeit zu den Sauerstoffsäuren, bzw. Sauerstoffsalzen, darzutun. Der erstere stammt von Blomstrand[1]), welcher dreiwertige Chloratome in den Chlorosäuren annahm, z. B. vier in der Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure:



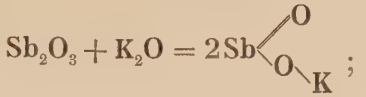
Der andere stammt von Horstmann, welcher sich die Säure so entstanden dachte, wie man sich die Bildung des Ammoniumchlorids aus Ammoniak und Salzsäure vorstellt, nämlich durch die Annahme, daß das Platin achtwertig werde, so wie der dreiwertige Stickstoff im Ammoniumchlorid fünfwertig:

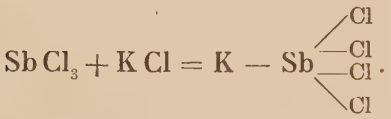


Diese beiden Konstitutionsvorstellungen befriedigen in keiner Weise. Dreiwertiges Chlor ist in den Chlorosäuren nicht vorhanden, außerdem würden nach der Blomstrandschen Auffassung zweierlei Chloratome, nämlich drei- und einwertige vorhanden sein, sie müssen sich also voneinander unterscheiden. Dies ist aber nicht der Fall, man kann sie der Reihe nach durch die Hydroxylgruppe ersetzen, ohne ein verschiedenes Verhalten von ihnen zu beobachten.

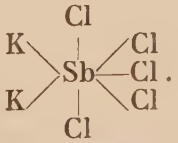
1) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

Die Uebertragung der Ammoniumtheorie auf die Chlorosäuren und weiterhin auf die komplexen Doppelcyanide führt aber zu so eigentümlichen Wertigkeiten, daß sie schon deshalb nie durchgeführt wurde. So wäre das Eisen im Ferrocyankalium zehnwertig, im Ferricyankalium neunwertig, d. h. die höhere Oxydationsstufe hätte die niedrigere Wertigkeit, was sehr gezwungen und unwahrscheinlich ist. Ferner würde z. B. das Antimon, wenn sich das Antimonoxyd mit Kaliumoxyd zu Kaliumantimonit verbindet, dreiwertig bleiben, während das Antimon, wenn sich Antimontrichlorid mit einem Molekül Kaliumchlorid verbindet — ein dem ersteren durchaus analoger Vorgang — fünfwertig würde:





Verbindet sich ferner das Antimontrichlorid mit zwei Molekülen Chlorkalium, so würde das Antimon siebenwertig werden:



Diese beiden Versuche, Konstitutionsformeln für die Chlorosäuren aufzustellen, haben somit keinen Erfolg gehabt. Man hat daher meistens die Chlorosäuren und die Chlorosalze als Doppelsalze formuliert und auf wirkliche Konstitutionsformeln verzichtet. Dies änderte sich, als A. Werner zu Beginn der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts beim Studium der Metallammoniakverbindungen Beobachtungen machte, welche zu einer einheitlichen Konstitutionsauffassung sämtlicher anorganischer Komplexe führten.

Um von dem Teil einer Verbindung, welcher physikalisch-chemisch und analytisch als zusammengehörig, d. h. als Komplex, erscheint, eine Konstitutionsformel aufstellen zu

können, müssen nach Werner noch andere als die gewöhnlichen Valenzen, nämlich die Nebenvalenzen, angenommen werden. Es könnte nun scheinen, als sei die Zahl der hierbei auftretenden Nebenvalenzen beliebig hoch; dies ist aber nicht der Fall. Es besteht die Gesetzmäßigkeit, daß das Träger- oder Zentralatom eines komplexen Ions in den allermeisten Fällen nicht mehr als sechs Valenzen im ganzen äußert, d. h. entweder sechs Nebenvalenzen, oder wo gleichzeitig Haupt- und Nebenvalenzen auftreten, zusammen nicht mehr als sechs. Werner nennt die Zahl der Valenzen, seien es nur Nebenvalenzen, oder Haupt- und Nebenvalenzen, die das Zentralatom auf diejenigen neutralen Moleküle oder Säurereste, welche in direkter Bindung mit ihm stehen, ausübt, die Koordinationszahl. Diese ist in der Regel sechs und wird nur selten überschritten.

So sind im komplexen Kation des Hexammin-kobaltichlorids:

$$[\overset{III}{Co}(NH_3)_6]Cl_3$$

die sechs Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das Kobalt gebunden.

Im komplexen Kation des Monochloro-pentammin-kobaltichlorids:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$$

äußert das Kobaltatom eine Hauptvalenz (gegenüber dem Chloratom) und fünf Nebenvalenzen (gegenüber den fünf Ammoniakmolekülen).

Im komplexen Kation des Dinitro-tetrammin-kobaltichlorids sind die zwei Nitroreste durch zwei Hauptvalenzen, die vier Ammoniakmoleküle durch vier Nebenvalenzen gebunden:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]Cl\,.$$

Die im Anion befindlichen Säurereste werden vom Zentralatom nicht direkt gebunden, sie stehen in zweiter Sphäre. Sie sind es, die in wässeriger Lösung die Reaktionen des betreffenden Säurerestes geben, während diejenigen Säurereste, welche direkt an das Kobalt gebunden sind und mit

diesem und dem Ammoniak den Komplex bilden, in der Regel die gewöhnlichen Reaktionen nicht zeigen.

Im Trinitro-triamminkobalt, das weder Säure, noch Base, noch Salz, also kein Elektrolyt ist, äußert das Kobalt drei Haupt- und drei Nebenvalenzen:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right].$$

Im komplexen Anion des Tetranitro-diammin-kobaltisauren Kaliums:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K$$

sind drei Nitroreste durch Hauptvalenzen, ein Nitrorest und die beiden Ammoniakmoleküle durch drei Nebenvalenzen an das Kobalt gebunden. Die Valenz des Kaliumatoms ist stöchiometrisch durch die Nitrogruppe, welche mit einer Nebenvalenz an das Kobaltatom gebunden ist, befriedigt.

Im komplexen Anion des Kalium-hexanitro-kobaltiats, des Fischerschen Salzes:

$$[Co(NO_2)_6]K_3$$

sind drei Nitroreste durch Hauptvalenzen und drei durch Nebenvalenzen an das Kobalt gebunden.

Aus dem Vorhergehenden könnte hervorgehen, als ob bei den beiden letzteren komplexen Anionen die Nitroreste voneinander verschieden wären, da sie teils durch Nebenvalenzen, teils durch Hauptvalenzen an das Kobalt gebunden sind. Ein solcher Unterschied besteht aber nicht. Die sechs Nitroreste im Kalium-hexanitro-kobaltiat sind völlig identisch. Man nennt diejenigen Valenzen, durch welche sie gebunden sind, am besten Koordinationsvalenzen.

Eine dem Anion des Kalium-hexanitro-kobaltiats analoge Konstitution hat nun auch das komplexe Anion der Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure. Wie das dreiwertige Kobaltatom sechs Koordinationsvalenzen ausübt, so auch das vierwertige Platin und wiederum unterscheiden sich die sechs Chloratome nicht voneinander.

Diese Koordinationszahl sechs findet man aber nicht nur bei drei- und vierwertigen Elementen, sondern auch bei zwei- und fünfwertigen. Sie erscheint beim zweiwertigen Eisen im komplexen Anion des Kaliumferro-

cyanids und beim fünfwertigen Antimon beim komplexen Anion der Hexachlorantimonsäure:

$$Sb\,Cl_6\,H\ ^{1}).$$

Bei komplexen Verbindungen einwertiger Elemente, z. B. bei den Cupro- und Silbercyaniden, ist sie bis jetzt nicht beobachtet worden.

Dagegen hat man beim vierwertigen Wolfram und Molybdän komplexe Cyanide aufgefunden, in denen das Wolfram und das Molybdän die Koordinationszahl acht zeigen:

$$[W(CN)_8]\,K_4\ ^{2}).$$

Außer der Koordinationszahl sechs tritt sehr häufig die Koordinationszahl vier auf und zwar bei drei- und zweiwertigen Elementen, z. B.

$$[\overset{III}{Au}\,Cl_4]\,K,$$

$$[\overset{II}{Cu}\,Cl_4]\,K_2.$$

Aber auch die Koordinationszahlen drei und zwei kommen vor bei zwei- und einwertigen Elementen, z. B.

$$[\overset{II}{Hg}\,J_3]\,K,$$

$$[\overset{I}{Ag}(CN)_2]\,K.$$

Auf diese Weise lassen sich sämtliche Doppelhalogenide, Doppelcyanide, Doppelnitrite und viele andere Doppelsalze auch von Sauerstoffsäuren befriedigend formulieren.

Der Einwand, daß manche dieser Doppelhalogenide, wie z. B. das Magnesium-Kaliumchlorid:

$$[Mg\,Cl_3]\,K + 6\,H_2O$$

in wässeriger Lösung sich nicht so verhalten, als enthielten sie das komplexe Anion $Mg\,Cl_3$, sondern vielmehr die Reaktionen des Magnesium- und Chlor-ions geben, wird durch die Tatsache hinfällig, daß auch Salze von Sauerstoffsäuren in wässeriger Lösung in analoger Weise zerfallen, z. B. Magnesiumcarbonat in Magnesiumhydroxyd und Kohlensäure.

---

1) Z. anorg. Chem. 44, 43 (1905).

2) A. Rosenheim und E. Dehn, Ber. D. Chem. Ges. 47, 392 (1914). — O. Olsson, ebenda 47, 917 (1914); Z. anorg. Chem. 88, 49 (1914).

Damit ist die Kluft zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen überbrückt. Das Anion der Schwefelsäure, SO_4, ist gleichfalls ein Komplex wie das Anion $PtCl_6$. Der Schwefel ist das Zentralatom, nur ist die Koordinationszahl beim Anion SO_4 vier (wie auch beim Anion PO_4, ClO_4).

Solche komplexe Anionen liegen nun aber nicht bloß den Doppelhalogeniden und Doppelcyaniden, sowie den Doppelnitriten zugrunde, sondern auch zahlreichen anderen Doppelsalzen, wie den Doppeloxalaten, einigen Doppelsulfaten [1]), Doppelnitraten, Doppelcarbonaten, Doppelthiosulfaten und -sulfiten, Doppeltartraten usw.

Auch den Salzen der Isopolysäuren, wie den Trichromaten und sehr sauren Molybdänaten liegen komplexe Anionen zugrunde; und endlich auch den Heteropolysäuren von der Art der Phosphormolybdänsäure und der Kieselwolframsäure.

Was sodann die komplexen Kationen betrifft, welche zahlreichen anorganischen Verbindungen höherer Ordnung zugrunde liegen, so rührt ihre Kenntnis von den Feststellungen und Beobachtungen her, die man bei den Metallammoniakverbindungen gemacht hat. Auch das System von diesen Kationen hat A. Werner seit etwa 1890 aufgestellt. Die erste Reihe von ihnen enthält ausschließlich ganze Moleküle, welche durch Nebenvalenzen an das Zentralatom gebunden sind. Es sind besonders das Ammoniak und gewisse organische Amine, welche mit den Metallen zusammen derartige komplexe Kationen liefern, und zwar liegt hier die Grenze wie bei den komplexen Anionen bei der Koordinationszahl sechs, sei nun das Zentralatom zwei-, drei- oder vierwertig. Hierbei besetzt ein zweiwertiges Amin, wie Aethylendiamin, zwei Koordinationsstellen, z. B.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
Hexamminkobaltchlorid,

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
Hexamminplatinchlorid,

1) Viele Doppelsulfate, wie die Alaune und die Salze vom Typus des Mohrschen Salzes, enthalten nicht komplexe Anionen, sondern komplexe Kationen, s. u. S. 8.

$$\left[Co\begin{pmatrix}CH_2\,NH_2\\|\\CH_2\,NH_2\end{pmatrix}_3\right]Cl_3$$

Trienkobaltichlorid,

$$[\overset{II}{Fe}\,(Phenantrolin)_3]\,Cl_2$$ [1])

Triphenantrolin-Ferrochlorid.

Die Rolle des Ammoniaks und seiner Derivate in diesen Kationen können aber auch noch viele andere Verbindungen erster und auch höherer Ordnung übernehmen, so vor allem das Wasser, und zwar in der Art, daß das komplexe Kation gleichzeitig Ammoniak und Wasser enthält oder auch nur Wasser:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$$

Aquo-pentammin-kobaltichlorid,

$$[Cr\,(H_2O)_6]\,Cl_3$$

Hexaquochromchlorid (violettes Chromchloridhydrat),

$$\left[Al\,(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4\,K\end{matrix}$$

Alaun,

$$[Fe\,(H_2O)_6]\,(SO_4\,NH_4)_2$$

Mohrsches Salz.

Außer dem Wasser vermögen Metallhydroxyde die Koordinationsstellen zu besetzen, wie dies in zahlreichen basischen Salzen der Fall ist, z. B.

$$Cu\,SO_4\,.\,3\,Cu\,(OH)_2 = [Cu(Cu\,(OH)_2)_3]\,SO_4\,.$$

Ferner Salze wie tertiäres Calciumphosphat; so ist der Apatit Calciumfluorid, an dessen Calciumatom drei Moleküle tertiäres Calciumphosphat durch Nebenvalenzen gekettet sind:

$$[Ca\,((PO_4)_2\,Ca_3)_3]\,F_2\,.$$

Ferner kennt man eine Kobaltammoniakverbindung, in welcher neben fünf Molekülen Ammoniak ein Molekül Silberrhodanid in der Koordinationssphäre sich befindet:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CN\,SAg\end{matrix}\right](NO_3)_3\,.$$

Aber auch Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohole, Säuren, Ketone, Ester, Harnstoff vermögen das Ammoniak in den Hexamminverbindungen zu vertreten:

1) Fritz Blau, Monatsheft für Chemie **19**, 647 (1898).

$[Mg(CH_3OH)_6]Cl_2$; $[Mg(HCOO)_6]Br_2$;

$[Mg(CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5)_6]J_2$; $\left[Ca\left(C(=O)(NH_2)_2\right)_6\right](NO_3)_2$;

$\left[Co\left(CH_2OH \cdot CH_2OH\right)_3\right]Br_2$.

Aber die komplexen Kationen enthalten vielfach nicht nur ausschließlich neutrale Moleküle, wie die bisher angeführten, sondern auch neben diesen neutralen Verbindungen Säurereste, z. B.

$$\left[Co\overset{Cl}{(NH_3)_5}\right]Cl_2$$

Chloro-pentammin-kobaltichlorid,

$$\left[Cr\overset{Cl_2}{(H_2O)_4}\right]Cl$$

Dichloro-tetraquo-chromichlorid (grünes Chromchloridhydrat).

Derartige Kationen liegen unter anderem den Eisenchloridhydraten zugrunde:

$$\left[Fe\overset{Cl_2}{(H_2O)_4}\right]Cl \; ; \qquad \left[Fe\overset{Cl}{(H_2O)_5}\right]Cl_2 \; .$$

Diese Kationen haben sich in gewissen Eisenchloriddoppelsalzen nachweisen lassen:

$$\left[Fe\overset{Cl_2}{(H_2O)_4}\right]SbCl_6 = FeCl_3 \cdot SbCl_5 \cdot 4H_2O \; ;$$

$$\left[Fe\overset{Cl_1}{(H_2O)_5}\right]PtCl_6 = FeCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 5H_2O \; .$$

Bei diesen komplexen Kationen treten nun, wie bei den komplexen Anionen, auch niedrigere Koordinationszahlen auf, so häufig vier wie z. B. bei zahlreichen Kupfersalzen:

$[Cu(H_2O)_4]SiF_6$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;

ferner drei, zwei und eins, wie in manchen Hydraten und Ammoniakaten.

Da meine Arbeit Komplexe von Aluminium und Magnesium betrifft, habe ich im folgenden die komplexen Anionen und Kationen zusammengestellt, welche

bis jetzt in den Verbindungen höherer Ordnung vom Aluminium und Magnesium nachgewiesen worden sind [1]).

Aluminium- und Magnesiumsalze mit komplexem Kation.

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$; F_3; Br_3; J_3; $\begin{matrix}Cl\\SO_4\end{matrix}$; $(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$; SO_4; $\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}H \cdot C\begin{matrix}NH\\(NH_2)_2\end{matrix}$; $(ClO_4)_3$.

$\left[Al(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\overset{I}{Me}$; $\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4\end{matrix}NH_4$ (Alaune).

$[Al(NH_3)_6]Cl_3$ [2]).

$[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ [3]); Br_2; $SO_4 + H_2O$; $(NO_3)_2$; $PO_4H + H_2O$; PO_4NH_4; PO_4K; $\begin{matrix}SO_4K\\SO_4K\end{matrix}$ [4]); $\begin{matrix}SO_4NH_4\\SO_4NH_4\end{matrix}$; $\begin{matrix}SeO_4K\\SeO_4K\end{matrix}$; $(ClO_4)_2$.

$[Mg(NH_3)_6]Cl_2$.

$[Mg(NH_3)_4]Cl_2$.

$\left[Mg\begin{matrix}(H_2O)_2\\(NH_2OH)_2\end{matrix}\right]Cl_2$.

$[Mg(C_6H_5NH_2)_6]Br_2$; J_2 [5]).

$[Mg((PO_4)_2Mg_3)_3]F_2$ (Magnesiumfluorapatit).

$[Mg(CH_3OH)_6]Cl_2$.

$[Mg(C_2H_5OH)_6]Cl_2$; $(NO_3)_2$.

$[Mg(HCOOH)_6]Br_2$.

$[Mg(CH_3 \cdot COOH)_6]Br_2$; J_2.

---

1) Hierbei habe ich die Angaben des Handbuchs der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut, 7. Auflage, Heidelberg 1909, zugrunde gelegt.

2) Es existieren außerdem Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen mit weniger als 6 Molekülen Ammoniak, aber es ist nicht festgestellt, welche Komplexe in ihnen enthalten sind.

3) Es existieren ferner noch Hydrate des Magnesiumchlorids mit 2, 4, 8 und 12 Wasser, deren Konstitution aber nicht bekannt ist; vermutlich enthält das Hydroxyd mit 12 Molekülen Wasser Doppelmoleküle von diesem, wie die Alaune.

4) Es existieren noch mehrere Magnesiumsulfat-Alkalisulfat-Doppelsalze, über deren Konstitution sich aber nichts sagen läßt.

5) Es existieren außerdem noch die Verbindungen $MgBr_2 \cdot 2$ und $4C_6H_5NH_2$; über die diesen zugrunde liegenden Komplexe läßt sich vorläufig nichts aussagen.

$[Mg(C_2H_5COOH)_6]J_2$.

$[Mg(C_3H_7COOH)_6]J_2$.

$[Mg((CH_3)_2CH \cdot COOH)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3COO \cdot CH_3)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3COO \cdot C_2H_5)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3COO \cdot C_3H_7)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3COO \cdot C_4H_9\,iso)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3COO \cdot C_5H_{11}\,iso)_6]J_2$.

$[Mg(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)_6]J_2$.

$\left[Mg\left(CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_6\right](NO_3)_2$; J_2; Br_2.

$\left[Mg\left(CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right)_6\right]Br_2$; J_2.

$[Mg(CH_3CO\,NH_2)_6]Br_2$; J_2.

$[Mg(C_6H_5NHCOCH_3)_6]Br_2$.

Komplexe Anionen des Aluminiums und Magnesiums.

$[AlF_6]Na_3$; $(NH_4)_3$; K_3; $\begin{matrix}Ca\\Na\end{matrix} + H_2O$.

$[AlF_5]K_2$.

$[AlCl_4]K$; NH_4; Na; $\frac{Ba}{2}$.

$[AlBr_4]K$.

$[AlJ_4]K$.

$[Al(CNS)_6]K_3 \cdot 4H_2O$.

$[Al(ClO_4)_4]Na$ [1]) $+ 12H_2O$.

$\left[Al(PO_4)_2\right]\begin{matrix}H_2\\NH_4\end{matrix}$.

$[Al(CH_3CHO \cdot COO)_3]Na_3$ (Milchsäure).

$[Al(C_2O_4)_3K_3 + 5H_2O$.

$\left[Al_2\begin{matrix}(C_2O_4)_5\\OH\end{matrix}\right]K_5 + 2H_2O$.

$\left[Al\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\OH\end{matrix}\right](NH_4)_2$; K_2.

1) Weinland und Ensgraber, Z. anorg. Chem. 84, 368 (1913).

$[Al(C_2O_4)_2]K$; $NH_4 + xH_2O$.
$[Al(C_4O_6H_4)_3]K_3 + 0{,}5H_2O$ (Weinsäure).

$[MgF_3]Na$; K.
$[MgF_4]Na_2$; K_2.
$[Mg(PO_4)_2F_2]Mg_3$ (Wagnerit).
$[Mg(PO_4)_2Cl_2]Mg_3$.
$[Mg(CO_3)_2](NH_4)_2 + 4H_2O$ [1]; $K_2 + 4H_2O$; $KH + 4H_2O$.
$[Mg(NO_2)_4]K_2$.
$[MgCl_3]K + 6H_2O$ (Karnallit); $Rb + 6H_2O$; $Cs + 6H_2O$; $NH_4 + 6H_2O$.
$\left[Mg\begin{matrix}SO_4\\Cl\end{matrix}\right]K + 3H_2O$ (Kainit) [2].
$[MgBr_3]K + 6H_2O$; $Cs + 6H_2O$; $NH_4 + 6H_2O$.
$[MgJ_3]K + 6H_2O$; $NH_4 + 6H_2O$.
$[Mg(C_2O_4)_2]K_2 + 6H_2O$.
$[Mg(C_4O_6H_4)_2]K_2 + 8H_2O$; $Na_2 + 10H_2O$.
$[Mg(S_2O_3)_2]K_2 + 6H_2O$ [3]; $Rb_2 + 6H_2O$; $Cs_2 + 6H_2O$; $(NH_4)_2 + 6H_2O$.
$[Mg(SO_4)_4]Na_6$.
$[Mg(CO_3)_2]Ca$ (Dolomit).

In den letzten Jahren ist des weiteren beobachtet worden, daß beim Eisen zur Bildung komplexer Anionen besonders auch ein Phenol [4]), nämlich das Brenzcatechin, befähigt ist. Bis jetzt wurde die Existenz zweier derartiger Komplexe durch Isolierung von Salzen nachgewiesen, nämlich ein Anion, welches auf ein

---

1) Diese Verbindung könnte auch ein Tetraquosalz sein:

$$\left[Mg(H_2O)_4\right]\begin{matrix}CO_3NH_4\\CO_3NH_4\end{matrix}.$$

2) Diese Konstitutionsformel des Kainits ist möglich, aber nicht bewiesen.

3) Dieses Salz könnte auch eine Hexaquoverbindung des Magnesiums sein:

$$\left[Mg(H_2O)_6\right]\begin{matrix}S_2O_3K\\S_2O_3K\end{matrix}.$$

4) Weinland und Binder, Ber. d. Chem. Ges. 45, 148 (1912).

Atom Eisen drei Brenzcatechinreste enthält und ein solches mit zwei Brenzcatechinresten auf ein Eisenatom:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3] \equiv ; \qquad [Fe(C_6H_4O_2)_2] - .$$

Die wässerige Lösung der Salze des ersteren ist tiefrot, die des zweiten intensiv violett. Es hat sich herausgestellt, daß die Eisenchlorid-Brenzcatechinfärbungen in alkalischer, bzw. essigsaurer Lösung auf die Bildung dieser Komplexe zurückzuführen sind [1]). Außer dem Brenzcatechin bildet auch das Guajacol mit dem Eisen ein komplexes einwertiges Kation [2]):

$$[Fe(C_6H_4(OCH_3)O)_4] - .$$

Des weiteren bildet die Salicylsäure mit Eisen zwei komplexe Anionen und ein komplexes Kation, nämlich [3]):

$$\left[Fe\begin{pmatrix}C_6H_4O\\COO\end{pmatrix}_2\right] - ; \qquad \left[Fe\begin{pmatrix}C_6H_4O\\COO\end{pmatrix}_3\right] = ;$$

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4OH\\COO\end{pmatrix}_6\right](OH)_3 .$$

Der Salicylsäuremethylester ist zur Bildung eines dem Guajacol-Eisenkomplex analogen Anions befähigt:

$$\left[Fe\begin{pmatrix}O\\C_6H_4COO\,CH_3\end{pmatrix}_4\right] - .$$

Dies war bis zu Beginn meiner Untersuchung bekannt. Die vorliegende Arbeit enthält die Feststellung:

1. daß nicht bloß das Schwermetall Eisen, sondern auch das Leichtmetall Aluminium mit Brenzcatechin sehr beständige komplexe Anionen bildet;

2. daß auch Magnesium und Brenzcatechin sich zu einem solchen komplexen Anion zu vereinigen vermögen;

3. daß das Eisen mit dem Pyrogallol mehrere intensiv gefärbte Komplexe bildet. Von einem derselben ließ sich die Zusammensetzung ermitteln;

---

1) Die bekannte Grünfärbung, welche Brenzcatechin mit Eisenchlorid in neutraler Lösung gibt, rührt vermutlich von einem Salze her, welches als Anion den Dibrenzcatechinferrikomplex enthält und als Kation einen Eisenaquokomplex, d. h. von einer Verbindung, welche das Ferrisalz der violetten Dibrenzcatechinferrisäure vorstellt. (Ber. d. Chem. Ges.) 46. 876 (1913).

2) Weinland und Binder, Ber. d. Chem. Ges. 45, 2498 (1912).

3) Weinland und Herz, Ann. Chem. 400, 219 (1913).

4. daß das Brenzcatechin hervorragend befähigt ist, in den Aquosalzen das Wasser zu vertreten, d. h. also, auch komplexe Kationen zu bilden. Ich habe dies bei den Alkalisalzen der Brenzcatechin-Aluminiumsäuren, dann bei den Alkalisalzen beliebiger Carbonsäuren, dann beim Kaliumbenzolsulfonat und endlich beim Calciumchlorid beobachtet;

5. daß auch andere Phenole, wie das gewöhnliche Phenol, ferner das Hydrochinon und das Pyrogallol sich mit Alkalimetallen zu komplexen Kationen zu vereinigen imstande sind.

Hieraus geht hervor, daß die Phenole nicht nur komplexe Anionen, sondern auch komplexe Kationen zu bilden vermögen.

6. daß Essigsäure nicht bloß mit den Metallatomen der Acetate unter Bildung saurer Acetate, sondern auch mit den Metallatomen anderer Salze sich verbinden kann.

Allgemeiner Teil.

I. Ueber die komplexen Anionen, welche das Aluminium mit dem Brenzcatechin bildet.

Vom dreiwertigen Eisen hatten Weinland und Binder[1]) beobachtet, daß es durch Brenzcatechin gegen Alkali maskiert wird, und daß in den so entstehenden tiefroten Lösungen Alkalisalze einer roten Tribrenzcatechin-ferrisäure,

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3,$$

enthalten sind.

Außerdem wurden dann noch Salze einer violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure[2]),

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H,$$

aufgefunden.

Ebenso wie Eisen wird auch Aluminium durch Brenzcatechin gegen Ammoniak maskiert, und die Vermutung, daß es sich hierbei um eine Brenzcatechin-Aluminiumsäure handelt, hat sich bestätigt. Ich konnte aus den betreffenden Lösungen Alkalisalze einer dreibasischen, der obigen Tribrenzcatechin-ferrisäure analogen Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure,

$$[Al(C_6H_4O_2)_3]H_3,$$

isolieren.

Es sind die folgenden:

Natriumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3$, 7 bzw. $10H_2O$;
Kaliumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_3$, $1{,}5H_2O$;
Ammoniumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3$, $1{,}5H_2O$.

1) B. **45**, 148 (1912).
2) B. **45**, 1113 (1912).

Man erhält die Salze aus wässerigen Lösungen von Aluminiumchlorid, Brenzcatechin und Alkali in bestimmtem Verhältnis, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teile Seite 31 ff.

Die Salze kristallisieren sehr gut. Sie sind frisch dargestellt farblos, färben sich aber allmählich bräunlich bzw. grünlich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch. Auch diejenige des Ammoniumsalzes kann mit und ohne Zusatz von Ammoniak beliebig lange gekocht werden ohne Abscheidung von Aluminiumhydroxyd. Natriumphosphat erzeugt in der Lösung keine Fällung. Das komplexe Anion ist somit in wässeriger, alkalischer Lösung sehr beständig. Dagegen wird es selbst durch verdünnte Säuren sogleich vollständig zersetzt, man kann dann das Brenzcatechin der Lösung mit Aether entziehen. Aber auch in alkalischer Lösung läßt sich der Komplex zersetzen, nämlich durch Eisenchlorid: Nach dessen Zusatz tritt bald die rote Farbe der Tribrenzcatechin-ferrisäure auf, welche durch Erwärmen sehr verstärkt wird:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + Fe(OH)_3 = [Fe(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + Al(OH)_3 .$$

Ueber die Konstitution des Anions kann kein Zweifel bestehen, es ist demjenigen der Tribrenzcatechin-ferrisäure analog gebaut und gehört wie dieses in die Gruppe der komplexen Anionen, welche dreiwertige Elemente mit zweibasischen Säuren bilden, wie z. B. das grüne Trioxalato-ferri-anion,

$$[Fe(C_2O_4)_3]\dddot{:}$$

eines ist.

Das Aluminium besitzt in diesem Anion die Koordinationszahl sechs, jeder der drei Brenzcatechinreste ist mit einer Haupt- und einer Nebenvalenz an das Aluminium gebunden [1]):

Das Wasser, das die Salze enthalten, muß wie bei allen zu dieser Klasse gehörenden Verbindungen zum Kation gerechnet werden.

1) A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 139.

Während die Salze dieser Reihe sich stets bilden, wenn Aluminiumsalze mit Brenzcatechin und überschüssigem Alkali (der Ueberschuß kann beliebig groß sein: auf ein Molekül Aluminiumchlorid vier Moleküle Brenzcatechin und zehn bis achtzehn Moleküle Alkali) zusammengebracht werden, treten Salze einer neuen Säure auf, wenn die Menge des Alkalis stark vermindert wird (Aluminiumchlorid : Brenzcatechin : Alkali = 1 : 2,2 : 4,5). Diese zweite Säure ist die einbasische Dibrenzcatechin-aluminiumsäure, welche völlig der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure,

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$$

(s. oben S. 13) entspricht.

Ich habe die folgenden Salze dieser Säure dargestellt:

Natriumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_2]Na, 4H_2O$;
Kaliumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_2]K, 5H_2O$;
Ammoniumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4, 5H_2O$.

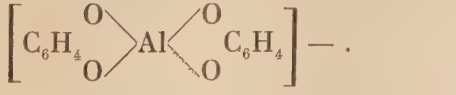
Auch diese Salze kristallisieren sehr gut, und sie sind, wie diejenigen der ersten Säure, farblos. Mit der Zeit färben sie sich aber auch mehr oder weniger schmutziggrün bis schwarzgrün. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht gegen Phenolphthalein und Curcuma.

Aus den dieser Reihe entsprechenden Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure wurde durch Alkalien ein Drittel des Eisens gefällt, während andererseits Salze der ersten Tribrenzcatechin-ferrisäure entstanden[1]):

$$3[Fe(C_6H_4O_2)]Na + 3NaOH = 2[Fe(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + Fe(OH)_3.$$

In den Lösungen der Salze der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure bringt dagegen Ammoniak keine Fällung von Aluminiumhydroxyd hervor, auch nicht in der Hitze. Ebensowenig erzeugt Natriumphosphat einen Niederschlag.

Im komplexen Anion dieser Säure zeigt das Aluminium die Koordinationszahl vier, ein Brenzcatechinrest ist mit beiden Hauptvalenzen, der andere mit einer Haupt- und einer Nebenvalenz an das Aluminium gebunden:



1) B. 45, 1117 (1912).

Das Wasser, das die Salze enthalten, muß zum Metallatom des Kations gehören.

Durch Einwirkung von Essigsäure auf die Salze der Tribrenzcatechin-ferrisäure war es früher möglich gewesen, primäre und sekundäre Salze derselben, und sodann Salze der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure darzustellen. Im letzteren Falle wandert ein Molekül Brenzcatechin aus dem primären Salze der Tribrenzcatechin-ferrisäure aus:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]\,\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix} = [Fe(C_6H_4O_2)_2]\,Na + C_6H_4(OH)_2\,.$$

Bei der Einwirkung von Essigsäure auf die Alkalisalze der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure erhielt ich auch sekundäre und primäre Salze der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure, sowie Salze der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure, aber erstens kein solches Salz allein, sondern immer mit anderen in komplizierter Zusammensetzung verbunden, und außerdem enthielten einige mehr Brenzcatechin als der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure entspricht. Da diese letzteren einen Teil des Brenzcatechins an das Alkalimetallatom, wie Wasser in den Aquosalzen, gebunden enthalten, werde ich sie weiter unten beschreiben. Hier sei nur ein durch Einwirkung von Essigsäure auf das Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure entstehendes Salz vom Verhältnis Aluminium : Brenzcatechin : Ammoniak = 6 : 14 : 9 erwähnt, welches aufzufassen ist als eine Verbindung von einem Molekül tertiärem Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure mit einem Molekül sekundärem Ammoniumsalz derselben Säure und mit vier Molekülen Ammoniumsalz der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + Al(C_6H_4O_2)_3\begin{matrix}(NH_4)_2\\H\end{matrix} + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]\,NH_4 + 24H_2O\,.$$

Bemerkenswerterweise war früher ein bis auf das Wasser ganz gleich zusammengesetztes Ammoniumsalz der beiden Brenzcatechin-ferrisäuren beobachtet worden [1]).

1) B. 45, 1116 (1912).

II. Ueber ein komplexes Anion des Magnesiums mit Brenzcatechin, sowie über eine Magnesium-Brenzcatechin-Verbindung.

Da das Aluminium mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung sehr beständige komplexe Anionen bildet (s. oben S. 15), hielt ich es für möglich, daß auch sein linker Nachbar im periodischen System, das Magnesium, hierzu befähigt wäre. Komplexe Anionen bildet das Magnesium z. B. mit Oxalsäure:

$$[Mg(C_2O_4)_2]K_2 + 6H_2O .$$

Bei einer diesbezüglichen Untersuchung konnte ich in der Tat ein Ammoniumsalz mit komplexem Magnesium-Brenzcatechin-Anion isolieren. Man erhält es aus einer Lösung von Magnesiumchlorid, Brenzcatechin und Ammoniak in bestimmtem Verhältnis, siehe im experimentellen Teil S. 37. Das Salz repräsentiert das Ammoniumsalz einer Magnesium-Dibrenzcatechinsäure:

$$[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot 1{,}5NH_3 .$$

Ein neutrales Salz der Säure habe ich nicht beobachtet. Das Salz ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber wie manche Salze der Aluminium-Brenzcatechinsäuren[1]) an der Luft rasch grün. Das Salz löst sich in Wasser ohne Abscheidung von Magnesiumhydroxyd. Beim Kochen tritt Trübung ein. Die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch; sie wird durch Natriumphosphat und Ammoniak beim Erwärmen gefällt. Ein derartiges Salz mit Alkalimetall im Kation darzustellen, gelang nicht. Zwar maskiert Brenzcatechin Magnesium gegen Kaliumhydroxyd, aber die so erhaltenen alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald tief dunkelgrün bis schwarz und sie liefern keinen kristallisierten Körper. Zur Maskierung des Magnesiums gegen Kaliumhydroxyd genügen zwei Moleküle Brenzcatechin auf ein Molekül Magnesiumchlorid; nimmt man weniger Brenzcatechin, so scheidet sich vorübergehend Magnesiumhydroxyd aus. Fügt man zu den mehr als zwei Moleküle Brenzcatechin auf ein Molekül Magnesiumchlorid enthaltenden Lö-

1) S. oben S. 16.

sungen viel Natron- oder Kaliumhydroxyd, so scheidet sich, wie oben schon ausgeführt, nichts aus. Setzt man dagegen weniger Lauge hinzu und zwar auf ein Molekül Magnesiumchlorid etwa 0,5 bis 3 Moleküle Kalium- oder Natriumhydroxyd oder auch Ammoniak [1]), so beobachtet man die Abscheidung eines farblosen, schweren, sandigen Niederschlages, der lediglich aus Magnesium und Brenzcatechin besteht, und der das saure Magnesiumsalz des Brenzcatechins oder vielleicht die dem obigen komplexen Ammoniumsalz zugrunde liegende Säure vorstellt:

$$(C_6H_4O_2H)_2\,Mg \cdot 2{,}5\,H_2O \text{ oder } [Mg(C_6H_4O_2)_2]\,H_2 + 2{,}5\,H_2O\,.$$

Ein diesem analoges, gleichfalls schwerlösliches Calciumsalz hat früher C. Böttinger [2]) dargestellt.

III. Ueber ein Ammoniumsalz einer violetten Pyrogallol-ferrisäure.

Daß das Pyrogallol dreiwertiges Eisen gegen Kaliumhydroxyd maskiert, hatten Weinland und K. Binder schon früher festgestellt [3]). Es gelang mir, aus einer wässerigen Lösung von Ferriacetat, Pyrogallol und Ammoniak einen sehr gut kristallisierten, braunschwarzen Körper zu isolieren, der das Ammoniumsalz einer Pyrogallol-ferrisäure vorstellt. Allerdings ist die Zusammensetzung dieser Säure nicht so einfach, wie diejenige der beiden Brenzcatechin-ferrisäuren. Die Formel des Salzes ist:

$$[Fe_3(C_6H_3O_3)_5]\,H_6 \cdot (NH_3)_3\,.$$

Unter dem Mikroskop bildet es rotviolett durchscheinende Blättchen von rhombischem Umriß. Die wässerige Lösung ist rotviolett; sie wird durch Ammoniak rot, durch Säuren gelbbraun gefärbt. Ueber die Konstitution des komplexen Anions läßt sich vorläufig nichts sagen. Außer diesem violetten Komplex existiert noch ein tief roter sowie ein blauer, welche aus Ferrisalz, Pyrogallol und Alkali je nach

1) Das oben beschriebene Magnesium-Brenzcatechin-Ammoniumsalz erhält man nur aus ammoniakreicheren Lösungen s. unten S. 37.

2) Chem. Z. 19, 23 (1895).

3) B. 45, 151 (1912).

deren Mengenverhältnissen entstehen. Aus der (noch festzustellenden) Zusammensetzung von diesen werden sich wohl Schlüsse über den Bau des violetten Komplexes ziehen lassen.

IV. Ueber die Fähigkeit des Brenzcatechins und anderer Phenole, sich mit Neutralsalzen zu vereinigen unter Bildung von Verbindungen, welche den Aquosalzen entsprechen.

Außer den oben angeführten Salzen der Tri- und Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure beobachtete ich bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Aluminiumchlorid, Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd noch ein eigentümlich zusammengesetztes Kaliumsalz, welches auf ein Atom Aluminium sechs Moleküle Brenzcatechin und zwei Atome Kalium enthält:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3]\,\frac{K_2}{H} + 3C_6H_4(OH)_2 + 2{,}5H_2O\,.$$

Dieses Salz enthält drei Moleküle Brenzcatechin mehr, als einem Salz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure (s. oben S. 15) entspricht.

Wie oben S. 18 ausgeführt, erhielt ich ferner solche Salze bei der Einwirkung von Essigsäure auf das Natrium- und Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure. Beim Natriumsalz bekam ich auf diese Weise ein Salz, welches auf vier Atome Aluminium sechs Atome Natrium und fünfzehn Moleküle Brenzcatechin enthält. Auch bei diesem Salz übersteigt der Brenzcatechingehalt denjenigen eines Salzes der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure. Bei der Einwirkung von Essigsäure auf das Ammoniumsalz derselben Säure scheidet sich je nach der Menge der Essigsäure entweder das oben S. 18 schon erwähnte komplizierte zusammengesetzte Ammoniumsalz oder ein solches aus, welches auf sechs Atome Aluminium neun Moleküle Ammoniak und sechszehn Moleküle Brenzcatechin enthält.

Das erste Salz, nämlich das Kaliumsalz 1 : 6 : 2 sehe ich als das sekundäre Salz der Tribrenzcatechin-Alu-

miniumsäure an, mit dessen Kaliumatomen sich drei Moleküle Brenzcatechin, wie die Wassermoleküle in den Aquosalzen, vereinigt haben:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3]\ \overset{K_2}{H}[(C_6H_4(OH)_2)_3] + 2{,}5H_2O\ .$$

In analoger Weise betrachte ich das zweite Salz, nämlich das Natriumsalz 4 : 15 : 6, als eine Verbindung von zwei Molekülen sekundärem Natriumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure mit zwei Molekülen des Natriumsalzes der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure, an deren Natriumatome sich außerdem noch zusammen fünf Moleküle Brenzcatechin angelagert haben:

$$2[Al(C_6H_4O_2)_3]\ \overset{Na_2}{H} + 2[Al(C_6H_4O_2)_2]\,Na + 5C_6H_4(OH)_2 + 23H_2O\ .$$

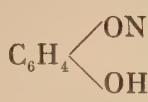
Man könnte dieses Salz auch als eine Verbindung von einem Molekül tertiärem Natriumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure mit drei Molekülen Natriumsalz der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure und sechs Molekülen Brenzcatechin ansehen, aber es widerstrebt mir, in der essigsauren Lösung noch das Vorhandensein des tertiären Salzes der ersteren Säure anzunehmen. Auch das obige Kaliumsalz mit angelagertem Brenzcatechin ist sekundär.

Das letzte Salz, das Ammoniumsalz 6 : 16 : 9, scheidet sich aus Lösungen aus, welche mehr Essigsäure enthalten, als diejenigen, welche das Ammoniumsalz 6 : 14 : 9 liefern. Trotzdem ist sein Gehalt an Brenzcatechin größer, als bei diesem, so daß es scheint, als sei in ihm mehr der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure vorhanden, als in jenem. Dies erscheint mir unwahrscheinlich, ich bin daher geneigt, es als eine Verbindung von zwei Molekülen Brenzcatechin mit dem ersten Ammoniumsalz (siehe S. 18) aufzufassen:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + [Al(C_6H_4O_2)_3]\ \overset{(NH_4)_2}{H} + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]\,NH_4 + 2C_6H_4(OH)_2 + 29H_2O\ .$$

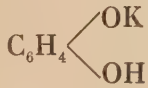
Die Fähigkeit des Brenzcatechins, sich mit Neutralsalzen zu verbinden, habe ich zur Stütze meiner Anschauung über die Konstitution der beschriebenen,

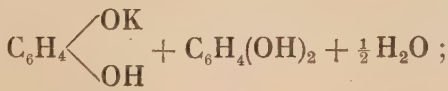
komplizierter zusammengesetzten Verbindungen noch eigens konstatiert, sie tritt in ausgezeichneter Weise bei den Alkalisalzen des Brenzcatechins selbst und bei Salzen beliebiger Säuren auf. Von den ersteren waren bisher nur primäre Salze beschrieben worden, nämlich ein Natrium-[1]) und ein Calciumsalz[2]):

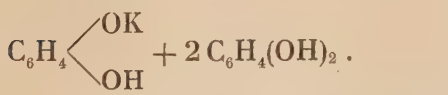


Das Brenzcatechin bildet aber auch sehr leicht übersaure Salze, und diese repräsentieren derartige Verbindungen des Brenzcatechins mit seinen eigenen Alkalisalzen. Ich habe solche übersauren Salze beim Kalium, Ammonium und Natrium beobachtet. Man bekommt sie aus wässerigen, bzw. alkoholischen Brenzcatechinlösungen und dem betreffenden Alkali in bestimmter Menge, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil.

Vom Kalium erhielt ich aus wässeriger Lösung zwei übersaure Salze und aus alkoholischer außerdem noch das primäre Salz:

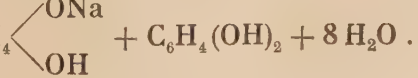






Das Ammonium bildet ein dem ersten übersauren Kaliumsalz analoges und mit diesem isomorphes Salz.

Vom Natrium beobachtete ich nur ein übersaures Salz folgender Zusammensetzung:



---

1) Forcrand, A. ch. (6) **30**, 66 (1893).
2) C. Böttinger, Ch. Z. **19**, 23 (1895).

Alle diese Salze sind farblos [1]). Die wässerige Lösung auch der sehr sauren reagiert alkalisch. Diese Salze sind wohl den sauren Acetaten oder den übersauren Oxalaten, wie dem Kaliumtetraoxalat, oder, da das Brenzcatechin eine sehr schwache Säure ist, etwa den sehr sauren Boraten vom Typus des Borax an die Seite zu stellen. Die Brenzcatechin-Moleküle sind in diesen Verbindungen durch Nebenvalenzen der Hydroxylsauerstoffatome an die Alkalimetallatome der Salze gebunden.

Aus der Auffassung, daß die oben beschriebenen brenzcatechinreichen, kompliziert zusammengesetzten Salze der Brenzcatechin-Aluminiumsäuren sowie die übersauren Brenzcatechin-Alkalisalze ganze Moleküle Brenzcatechin an die Alkalimetallatome dieser Salze gebunden enthalten, schloß ich, daß das Brenzcatechin auch mit den Alkalimetallatomen von Salzen beliebiger Säuren derartige Verbindungen bilden könnte und untersuchte in dieser Hinsicht zunächst die Alkalisalze organischer Säuren. Ich fand, daß das Brenzcatechin in der Tat ausgezeichnet befähigt ist, sich mit Salzen ein- und mehrbasischer Carbonsäuren zu vereinigen. Auch die Alkalisalze substituierter Säuren zeigen diese Eigenschaft, wie ich bei der Salicylsäure feststellte. Die Säuren, von deren Alkalisalzen ich bis jetzt Verbindungen mit Brenzcatechin beobachtete, sind die Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure.

Die erhaltenen, zum Teil sehr gut kristallisierten Verbindungen sind die folgenden:

Formiate:

$H \cdot COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$; — $H \cdot COONa + 2\,C_6H_4(OH)_2$;
$H \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$; — $4\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2 + H_2O$;
$2\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2$.

Acetate:

$CH_3 \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$; — $2\,CH_3 \cdot COOK + 5\,C_6H_4(OH)_2$.

---

1) Das primäre Kaliumsalz (aus alkoholischer Lösung) wird an der Luft sehr rasch dunkelgrün.

Succinate:

$$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,C_6H_4(OH)_2 ;$$
$$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK + 3\,C_6H_4(OH)_2 + 4{,}5\,H_2O ;$$
$$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK + 5\,C_6H_4(OH)_2 + 1\,H_2O .$$

Salicylat:

$$C_6H_4(OH) \cdot COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O .$$

Man erhält die Verbindungen direkt aus den wässerigen, bzw. alkoholischen Lösungen der Komponenten in bestimmter Menge, siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil S. 46 u. ff.

Die wässerige Lösung dieser Verbindungen des Brenzcatechins zeigt gegen Lackmus die Reaktion des zugrunde liegenden Alkalisalzes. Wie die Alkaliformiate und -acetate in konzentrierter wässeriger Lösung schwach alkalisch reagieren, so verhalten sich auch ihre Brenzcatechinverbindungen; verdünnt man die Lösungen, so reagieren sie gegen Lackmus nur noch äußerst schwach alkalisch und sind annähernd neutral. Aehnlich ist es bei den Brenzcatechin-Verbindungen der normalen Succinate. Die Verbindung des Brenzcatechins mit dem primären Kaliumsuccinat reagiert natürlich stark sauer. Die Natriumsalicylat-Verbindung reagiert ganz schwach sauer oder neutral.

Bei den sauren Alkalisalzen des Brenzcatechins ist die Annahme am einfachsten, daß die Brenzcatechin-Moleküle durch Nebenvalenzen des Hydroxyl-Sauerstoffatomes an das Metallatom gebunden sind:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot OK \ldots\ldots O \cdot C_6H_4 \cdot OH .$$
$$\dot{H}$$

Das Brenzcatechin entspricht hiernach dem Wasser in den Aquo-Metallverbindungen, z. B. demjenigen im Hexaquochromchlorid:

$$[Cr \ldots\ldots (OH_2)_6]\,Cl_3 .$$

Diese Konstitutionsauffassung läßt sich auch auf die Verbindungen des Brenzcatechins mit den Alkalisalzen der Carbonsäuren übertragen. Diese erscheinen dann als Aquosalze, deren Wasser durch Brenzcatechin ersetzt ist,

z. B. beim Natriumformiat: $H \cdot COONa \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$.

Diejenigen, welche an ein Metallatom zwei oder drei Moleküle Brenzcatechin gebunden enthalten, würden dem Tetraquo- oder Hexaquotypus zuzurechnen sein, unter der Annahme, daß ein Molekül Brenzcatechin in diesen Verbindungen zwei Molekülen Wasser entspricht (s. unten S. 27)

$$H \cdot COONa + 2\,C_6H_4(OH)_2 = \left[Na \left\langle \left(\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 \right)_2 \right] H \cdot COO\,;$$

Natriumformiat

$$CH_3 \cdot COOK + 3\,C_6H_4(OH)_2 = \left[K \left\langle \left(\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 \right)_3 \right] CH_3 \cdot COO\,.$$

Kaliumacetat

In der Verbindung von zwei Molekülen Kaliumformiat mit sieben Molekülen Brenzcatechin müssen dieser Anschauung gemäß an dem einen der beiden Kaliumatome vier Moleküle Brenzcatechin haften; wenn das Kalium die Koordinationszahl sechs hat, können von den vier Molekülen Brenzcatechin zwei nur je eine Koordinationsstelle besetzen (siehe auch unten S. 28).

P. Pfeiffer[1]) hat im 8. Heft der Berichte dieses Jahres in einer Abhandlung über die sauren Alkalisalze von Carbonsäuren die Ansicht geäußert, daß es entweder das doppelt an dem Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppe ist, welches das Metallatom durch Nebenvalenzen an sich kettet:

$$\begin{matrix} R \\ HO \end{matrix} \Big\rangle C = O \ldots . Me \,.\, O \,.\, C \left\langle \begin{matrix} R \\ O \end{matrix} \right. ,$$

oder daß das Carbonyl-Sauerstoffatom das Hydroxyl-Wasserstoffatom des Säuremoleküls mit einer Nebenvalenz bindet:

$$\begin{matrix} R \\ MeO \end{matrix} \Big\rangle C = O \ldots . H \,.\, O \,.\, C \left\langle \begin{matrix} R \\ O \end{matrix} \right. .$$

Die erstere Auffassung kommt für die Brenzcatechin-Verbindungen nicht in Frage, da das Brenzcatechin keine

1) B. 47, 1580 (1914).

Carbonylgruppe enthält. Die zweite ist wenig wahrscheinlich, da erstens das vorhandene einzige Carbonylsauerstoffatom nicht mehr als ein Molekül Brenzcatechin an sich ketten könnte, ich aber Additionsverbindungen mit drei oder vier Molekülen beobachtet habe. Zweitens würden die sauren Alkalisalze des Brenzcatechins sich nicht auf diese Weise erklären lassen, da das Brenzcatechin keine Carbonylgruppe enthält. Ich möchte aber zwischen den sauren Salzen des Brenzcatechins und seinen Verbindungen mit Salzen von Carbonsäuren keinen so prinzipiellen Unterschied machen. Endlich habe ich eigens konstatiert, daß das Brenzcatechin mit den freien Säuren, deren Alkalisalze es zu binden vermögen, keine Verbindungen bildet (nämlich mit Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure). Hiernach ist anzunehmen, daß das Alkalimetallatom für die Bindung der Brenzcatechin-Moleküle wesentlich ist. Nach alledem scheint mir für diese Verbindungen des Brenzcatechins meine Annahme, daß diesem dieselbe Rolle zukommt, welche das Wasser in den Aquoverbindungen spielt, die wahrscheinlichere. Die Verbindungen stellen hiernach Einlagerungsverbindungen im Sinne A. Werners vor. Die Frage, ob man diese Auffassung der Brenzcatechin-Verbindungen auf die sauren Salze der Carbonsäuren übertragen darf und diese demgemäß als Aquoverbindungen ansehen, bei denen das Säuremolekül das Wasser vertritt, möchte ich nicht erörtern.

Ich habe dann weiter konstatiert, daß das Brenzcatechin sich auch mit benzolsulfonsaurem Kalium und in alkoholischer Lösung mit Calciumchlorid verbindet. Besonders die Existenz der letzteren Verbindung beweist, daß die Brenzcatechin-Moleküle auch in den Salzen der Sauerstoffsäuren nur an das Metallatom gebunden sein können.

Die erhaltenen Verbindungen sind folgende: Das benzolsulfonsaure Kalium verbindet sich mit einem Molekül Brenzcatechin, das Calciumchlorid mit vier Molekülen Brenzcatechin und zwei Molekülen Aethylalkohol:

$C_6H_5SO_3K + C_6H_4(OH)_2$; $CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_5OH$.

Vom Calciumchlorid existieren auch noch Verbindungen mit weniger Brenzcatechin, ich habe sie aber nicht genauer untersucht.

Die Calciumchlorid - Brenzcatechin - Alkoholverbindung betrachte ich als Hexaquo-Calciumchlorid, in welchem die sechs Wassermoleküle durch vier Moleküle Brenzcatechin und zwei Moleküle Aethylalkohol ersetzt sind:

$$[Ca(H_2O)_6]\,Cl_2\,; \qquad \left[Ca\begin{matrix}(C_6H_4(OH)_2)_4\\(C_2H_5OH)_2\end{matrix}\right]Cl_2\,.$$

Das Brenzcatechin besetzt in diesen Verbindungen nur eine Koordinationsstelle. Es bleibt daher ungewiß, wie viele Stellen es in den oben beschriebenen Verbindungen einnimmt.

Ich habe sodann noch festgestellt, daß auch andere Phenole und zwar sowohl einwertige, wie das gewöhnliche Phenol, als auch das Hydrochinon und das Pyrogallol sich mit Metallatomen von Neutralsalzen zu vereinigen vermögen. Aus alkoholischer Lösung von Phenol und Kaliumacetat erhielt ich die Verbindung:

$$CH_3 \cdot COOK + 2\,C_6H_5OH\,.$$

Desgleichen vereinigt sich Kaliumacetat mit Hydrochinon und Pyrogallol zu sehr gut kristallisierenden Verbindungen. Ich habe diese letzteren aber nicht analysiert.

Aus alledem darf man wohl schließen, daß die Phenole ganz ausgezeichnet dazu befähigt sind, das Wasser in den Aquosalzen zu ersetzen.

V. Ueber Verbindungen von Neutralsalzen mit Brenzcatechin und gleichzeitig mit Essigsäure.

Aus einer Lösung von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und Kaliumacetat habe ich eine Aluminium-Brenzcatechin-Kalium-Verbindung erhalten, welche außer Aluminium, Brenzcatechin und Kalium eigentümlicherweise auch Essigsäure enthält. Es verhalten sich in ihr Al : Brenzcatechin : K : Essigsäure = 2 : 6 : 3 : 2. Es handelt sich demgemäß um eine Doppelverbindung von zwei Molekülen Brenzcatechin-Aluminiumsäure, und zwar ent-

weder (a) von zwei Molekülen Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure oder (b) von je einem Molekül Tri- und Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure; im letzteren Falle ist ein Molekül Brenzcatechin an das Alkalimetallatom wie in den oben erwähnten Brenzcatechin-Verbindungen gebunden. Die Essigsäure-Moleküle müssen auch mit dem Alkalimetallatom vereinigt sein wie in den sauren Acetaten:

a) $[Al(C_6H_4O_2)_3]\,K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_3]\,KH_2 + 2\,CH_3 \cdot COOH + 9\,H_2O$;

b) $[Al(C_6H_4O_2)_3]\,K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_2]\,K + C_6H_4(OH)_2 + 2\,CH_3COOH + 9\,H_2O$.

Da das Salz aus essigsaurer Lösung sich ausscheidet und in dieser, wie frühere Versuche zeigten[1]), die Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure zum Teil in Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure übergeht, halte ich die zweite Formel für die wahrscheinlichere. Daß die Alkalimetall-Atome, welche das Kation dieser komplexen Metallsäure bilden, sich mit Essigsäure zu vereinigen vermögen, ist bemerkenswert. Dies war bis jetzt nur von den Alkalimetallatomen in den sauren Acetaten bekannt, sowie von Calcium und Magnesium in ihren Chloriden[2]):

$$CaCl_2 \cdot 4\,CH_3 \cdot COOH\,; \qquad MgCl_2 \cdot 6\,CH_3 \cdot COOH\,.$$

Aber ich habe noch eine zweite derartige Verbindung beobachtet. Ich erhielt sie aus einer Lösung von Natriumacetat und Brenzcatechin in verdünnter wässeriger Essigsäure. Sie enthält auf ein Molekül Natriumacetat zwei Moleküle Brenzcatechin und ein Molekül Essigsäure:

$$CH_3 \cdot COONa + 2\,C_6H_4(OH)_2 + CH_3 \cdot COOH\,.$$

Das gewöhnliche Natriumacetat kristallisiert mit drei Molekülen Wasser; in der Natriumacetat-Brenzcatechin-Essigsäure-Verbindung sind diese drei Moleküle Wasser durch zwei Moleküle Brenzcatechin und ein Molekül Essigsäure vertreten:

$$[Na(H_2O)_3]\,CH_3 \cdot COO\,; \qquad \left[Na\begin{matrix}(C_6H_4(OH)_2)_2\\(CH_3 \cdot COOH)\end{matrix}\right] CH_3 \cdot COO\,.$$

1) Siehe oben S. 18.

2) Menschutkin, Z. anorg. Chem. 54, 94 (1907).

Wie das Calciumatom im Calciumchlorid gleichzeitig Brenzcatechin und Aethylalkohol durch Nebenvalenzen in der Koordinationssphäre an sich kettet, so vermögen in den beiden letzten Verbindungen das Kalium-, bzw. Natriumatom zugleich Brenzcatechin und Essigsäure zu binden. Die Metallatome der Alkaliacetate vermögen sowohl mit Essigsäure, als mit Phenolen sich zu vereinigen.

Da Brenzcatechin, Alkohol und Essigsäure wie das Wasser Hydroxylgruppen enthalten, sind alle im obigen beschriebenen Verbindungen derselben mit Neutralsalzen den Aquosalzen zuzurechnen.

Experimenteller Teil.

I. Ueber die komplexen Anionen, welche das Aluminium mit dem Brenzcatechin bildet.

(Vgl. oben S. 15.)

1. Natriumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3$,. 7 bzw. 10 H_2O .

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), Brenzcatechin und Natriumhydroxyd im molekularen Verhältnis 1 : 4 : 10 in wässeriger Lösung zusammen. Um das Hydrat mit sieben Wasser zu bekommen, löst man 7,2 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 13,2 g Brenzcatechin in 30 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf und trägt in diese Lösung auf einmal 12 g festes Natriumhydroxyd ein. Dieses löst sich unter so starker Erhitzung, daß die Lösung ins Sieden gerät. Hierbei scheidet sich das Salz mit sieben Wasser in reichlicher Menge aus, wobei sich die Flüssigkeit zunächst blaß rötlich und dann dunkelgrün färbt. Man saugt das Salz noch ganz heiß ab und streicht es zu möglichster Befreiung von der Mutterlauge auf Ton auf. Läßt man es bis zum Erkalten der Mutterlauge in dieser, so verwandelt es sich in das andere Hydrat, ebenso, wenn man es auf der Nutsche mit Wasser wäscht. In trockenem Zustande verwandelt es sich dagegen nicht in das andere Hydrat, aber es behält seine weiße Farbe nur ganz kurze Zeit und färbt sich sehr rasch bräunlich.

Zur Bereitung des Salzes mit zehn Wasser verfährt man ebenso, fügt aber, wenn sich das Salz in der Hitze ausgeschieden hat, langsam etwa 25 ccm oder so viel Wasser hinzu,

bis wieder völlige Lösung eingetreten ist. Aus dieser kristallisiert im Vakuum über Schwefelsäure das Salz mit zehn Wasser. Man wäscht es auf der Nutsche mit kleinen Mengen eiskalten Wassers. So wurden alle in dieser Abhandlung beschriebenen Salze gewaschen.

Das Salz mit sieben Wasser zeigt langprismatische Kristallform, dasjenige mit zehn Wasser oktaedrischen Habitus. Die Kristalle des letzteren können einen Durchmesser von 1 cm erreichen. Auch diese färben sich an der Luft ziemlich schnell hellbraun. Sie verwittern nicht an der Luft, wohl aber über Schwefelsäure. Auch das Salz mit sieben Wasser verwittert im Vakuum über Schwefelsäure. Im Wasser sind beide Salze sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch. Ueber ihr Verhalten gegen Reagenzien siehe oben S. 16.

Analysen.

a) Salz mit zehn Wasser.

0,6646 g Subst.: 0,0560 g Al_2O_3, 0,2312 g Na_2SO_4 [1]). — 0,1265 g Subst.: 0,1680 g CO_2. — 0,6148 g Subst.: 0,0514 g Al_2O_3, 0,2126 g Na_2SO_4. — 0,1320 g Subst.: 0,1746 g CO_2, 0,0694 g H_2O. — 0,5780 g Subst.: 0,3156 g $C_6H_4(OH)_2$ [2]). — 0,7948 g Subst.: 0,0670 g Al_2O_3. — 0,7802 g Subst.: 0,2736 g Na_2SO_4. — 0,8362 g Subst.: 0,0724 g Al_2O_3, 0,2900 g Na_2SO_4.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3$, $10\,H_2O$ (600,4).

Ber.	Al	4,51,	Na	11,49,	$C_6H_4O_2$	53,98,		H	5,37.
Gef.	»	4,47,	»	11,26,	»	54,3		»	—
»	»	4,43,	»	11,20,	»	54,12,	53,6,	»	5,9.
»	»	4,47,	»	11,35,	»	—		»	—
»	»	4,59,	»	11,23,	»	—		»	—

1) Die Salze wurden vorsichtig verascht, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen usw.

2) Bei dieser Bestimmung des Brenzcatechins löste ich die Salze in etwa 15 ccm Wasser, fügte 5 ccm 20%ige Schwefelsäure hinzu, schüttelte viermal mit je 20 ccm Aether aus, verdampfte die vereinigten Aetherauszüge in einem tarierten Kölbchen bei mäßiger Wärme und trocknete den Rückstand 24 Stunden lang im Vakuum über Schwefelsäure. Wie ich durch Versuche mit reinem Brenzcatechin feststellte, liefert diese Methode Werte, welche bis 2% Brenzcatechin zu klein sein können.

b) Salz mit sieben Wasser.

Da dieses Salz nicht gewaschen werden kann, ist es durch etwas anhängende Mutterlauge, die sehr alkalireich ist, verunreinigt. Es wurden auf ein Atom Al im Mittel 3,4 Atome Na gefunden; ich habe daher eine Verunreinigung von 0,4 Mol. NaOH auf 1 Mol. des Salzes angenommen.

0,5663 g Subst.: 0,0518 g Al_2O_3, 0,2436 g Na_2SO_4. — 0,1294 g Subst.: 0,1764 g CO_2, 0,0549 g H_2O. — 0,5490 g Subst.: 0,3620 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,5764 g Subst.: 0,0470 g Al_2O_3, 0,2374 g Na_2SO_4.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3$, $7H_2O + 0{,}4\,NaOH$ (562,3).

Ber.	Al 4,82,	Na 13,91,	$C_6H_4O_2$ 57,63,	H 4,73.
Gef.	» 4,85, 4,3,	» 13,93, 13,3,	» 55,8, 55,8,	» 4,75.

2. Kaliumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, welche $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd im molekularen Verhältnis 1 : 4 : 10 bis 18 enthalten. Man löst 2,4 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4,4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser und setzt 5,6 bis 10,1 g festes Kaliumhydroxyd hinzu. Unter starker Erhitzung der Flüssigkeit scheidet sich ein weißes Salz aus. Man fügt langsam so viel Wasser hinzu, bis dieses eben wieder gelöst ist (etwa 20 ccm) und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Schlecht ausgebildete, prismatische Kristalle, die sich sehr bald bräunlich färben. Verwittern nicht über Schwefelsäure, sind leicht in Wasser löslich.

Analysen.

I. Salz aus Lösungen im molekularen Verhältnis der Komponenten 1 : 4 : 10.

0,6012 g Subst.: 0,0634 g Al_2O_3, 0,3130 g K_2SO_4.

II. Salz aus Lösungen 1 : 4 : 12.

0,6032 g Subst.: 0,0634 g Al_2O_3, 0,3122 g K_2SO_4.

III. Salz aus Lösungen 1 : 4 : 18.

0,5742 g Subst.: 0,0598 g Al_2O_3, 0,2970 g K_2SO_4. — 0,1250 g Subst.: 0,2005 g CO_2, 0,0350 g H_2O. — 0,5132 g Subst.: 0,3338 g $C_6H_4(OH)_2$.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]K_3$, $1{,}5\,H_2O$ (495,5).

Ber.	Al 5,47,	K 23,67,	$C_6H_4O_2$ 65,41,			H 3,05.		
Gef.	» 5,59,	» 23,4,	» —			» —		
»	» 5,57,	» 23,2,	» —			» —		
»	» 5,52,	» 23,2,	» 65,64,	63,8,		» 3,13.		

3. Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure.

Man löst 14,4 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 26,4 g Brenzcatechin in 240 g Wasser und fügt 43,2 ccm 26%ige Ammoniaklösung hinzu (Al : Brenzcatechin : NH_3 = 1 : 4 : 10). Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich, man kann bald absaugen und mit eiskaltem Wasser waschen.

Farblose Kristalle, u. d. M. lange, flache Prismen. Dieses Salz färbt sich, wenn es scharf über Schwefelsäure getrocknet ist, nur langsam graugrünlich.

Analyse.

0,5424 g Subst.: 0,0636 g Al_2O_3 [1]). — 0,6082 g Subst.: 43,0 ccm 1/10 n-HCl. — 0,1279 g Subst.: 0,2328 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,5050 g Subst.: 0,0616 g Al_2O_3. — 0,9944 g Subst.: 69,04 ccm 1/10 n-HCl. — 0,3846 g Subst.: 0,2934 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,6638 g Subst.: 0,0788 g Al_2O_3. — 0,6904 g Subst.: 0,0810 g Al_2O_3.

$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3$, 1,5 H_2O (432,2).

Ber.	Al 6,27,		NH_3 11,82,		$C_6H_4O_2$ 74,98,		H 6,29.	
Gef.	» 6,22,		» 12,03,		» 74,48,		» 6,04.	
»	» 6,46,	6,29, 6,22,	» 11,82,		» 74,89,		» —	

4. Natriumsalz der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure.

Man löst 4,8 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4,8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser und fügt 3,4 g festes Natriumhydroxyd hinzu (Al : Brenzcatechin : NaOH = 1 : 2,2 : 4,15). Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich.

Weißes, kristallinisches Pulver, u. d. M. flache, lange Prismen. Färbt sich allmählich schmutziggrün. Dieses Salz und die anderen der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure sind

1) Das Aluminium wurde in den Ammoniumsalzen durch vorsichtiges Glühen bestimmt.

in Wasser schwerer löslich als die der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure. Ihre wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch.

Das sonstige Verhalten siehe oben S. 17.

Analyse.

0,5530 g Subst.: 0,0854 g Al_2O_3, 0,1164 g Na_2SO_4. — 0,1209 g Subst.: 0,1894 g CO_2. — 0,5862 g Subst.: 0,0910 g Al_2O_3, 0,1338 g Na_2SO_4.

$[Al(C_6H_4O_2)_2]Na, 4H_2O$ (338,2).

Ber.	Al 8,01,	Na 6,80,	$C_6H_4O_2$ 63,89.
Gef.	» 8,19, 8,23,	» 6,82, 7,4,	» 64,10.

5. Kaliumsalz der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure.

Man löst 4,8 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4,8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser auf und fügt 5,1 g festes Kaliumhydroxyd hinzu (Al : Brenzcatechin : KOH = 1 : 2,2 : 4,5). Das Salz scheidet sich sofort aus.

Weißes, kristallinisches Pulver, u. d. M. schlecht begrenzte, zum Teil spitzige Prismen, welche kugelig aggregiert sind oder Durchkreuzungszwillinge bilden. Färbt sich allmählich schmutziggrün bis schwarzgrün.

Analyse.

0,5412 g Subst.: 0,0774 g Al_2O_3, 0,1270 g K_2SO_4. — 0,1189 g Subst.: 0,1704 g CO_2, 0,0528 g H_2O. — 0,7766 g Subst.: 0,1118 g Al_2O_3, 0,1696 g K_2SO_4.

$[Al(C_6H_4O_2)_2]K, 5H_2O$ (372,3).

Ber.	Al 7,28,	K 10,50,	$C_6H_4O_2$ 58,03,	H 4,87.
Gef.	» 7,58, 7,63,	» 10,53, 9,8,	» 58,65,	» 4,97.

6. Ammoniumsalz der Dibrenzcatechin-Aluminiumsäure.

Man löst 4,8 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und 4,8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser und fügt 14,7 bis 15,4 ccm 10%iger Ammoniaklösung hinzu (Al : Brenzcatechin : NH_3 = 1 : 2,2 : 4,15 bis 4,3).

Isomorph mit dem vorhergehenden Kaliumsalz (Nr. 5).

Analysen.

I. Salz aus einer Lösung mit 4,15 Mol. NH_3.

0,7286 g Subst.: 0,1006 g Al_2O_3. — 1,3940 g Subst.: 37,33 ccm. 1/10 n-HCl. — 0,1316 g Subst.: 0,1991 g CO_2, 0,0742 g H_2O.

II. Salz aus einer Lösung mit 4,3 Mol. NH_3.

0,5784 g Subst.: 0,0828 g Al_2O_3. — 1,1790 g Subst.: 31,79 ccm 1/10 n-HCl. — 0,4004 g Subst.: 0,2498 g $C_6H_4(OH)_2$.

$[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4, 5H_2O$ (351,3).

Ber.	Al	7,71,	NH_3	4,85,	$C_6H_4O_2$	61,50,	H 6,31.
Gef.	»	7,3,	»	4,6,	»	61,9,	» 6,31.
»	»	7,6,	»	5,1,	»	61,2,	» —

7. Ammoniumsalz 6 : 14 : 9 (vgl. oben S. 18).

Man löst 8,6 g des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure (Nr. 3) in 40 ccm 1/1 n-Essigsäure ($Al : CH_3 \cdot COOH = 1 : 2$) durch sehr mäßiges Erwärmen, filtriert und läßt an der Luft verdunsten.

Farblose, meist durch eine Verunreinigung blaßrote Kristalle, u. d. M. sehr gut begrenzte Platten von rhombischem Umriß. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

Analyse.

0,5602 g Subst.: 0,0756 g Al_2O_3. — 1,1470 g Subst.: 45,3 ccm 1/10 n-HCl. — 0,1411 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0728 g H_2O. — 0,5806 g Subst.: 0,0794 g Al_2O_3. — 1,0836 g Subst.: 43,7 ccm 1/10 n-HCl. — 0,4486 g Subst.: 0,0592 g Al_2O_3. — 0,1344 g Subst.: 0,2190 g CO_2.

$$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + [Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2H + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + 24H_2O \quad (2270{,}8).$$

Ber.	Al	7,16,	NH_3	6,75,	$C_6H_4O_2$	66,60,	H 5,72.
Gef.	»	7,16, 7,25, 7,00,	»	6,72, 6,87,	»	66,67, 66,68,	» 5,77.

II. Ueber ein komplexes Anion des Magnesiums mit Brenzcatechin, sowie über eine Magnesium-Brenzcatechin-Verbindung.

(Vgl. oben S. 19.)

1. Ammoniumsalz der Magnesium-Brenzcatechinsäure.

Man löst 4 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 4,8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser und fügt 7,4 bis 14,8 ccm 26%ige Ammoniaklösung hinzu (Mg : Brenzcatechin : $NH_3 = 1 : 2{,}2 : 5$ bis 10). Rührt man in der Lösung mit dem Glasstab, so scheidet sich bald das Salz als weißes, kristallinisches Pulver aus, welches u. d. M. ungleich dachförmig begrenzte Tafeln bildet. Stellt man dagegen die Lösung ohne besondere Erschütterung über Natronkalk, so scheidet sich das Salz in kugeligen Drusen aus. Man wäscht mit eiskaltem Wasser und legt nicht zu lange über Natronkalk. Die Verbindung gibt ununterbrochen kleine Mengen Ammoniak ab und färbt sich grün. Das Verhalten der wässerigen Lösung des Salzes siehe oben S. 19.

Nimmt man weniger Ammoniak als oben angegeben, nämlich auf 1 Mol. Magnesiumchlorid nur 4 oder 3 Mol., so erhält man Salze, welche nur noch wenig Ammoniak enthalten und im wesentlichen das sogleich zu beschreibende saure Magnesiumsalz des Brenzcatechins vorstellen.

Analysen.

I. Salz aus Lösungen von $MgCl_2 : C_6H_4(OH)_2 : NH_3 = 1 : 2{,}2 : 5$.

0,3610 g Subst.: 0,0460 g MgO. — 0,6606 g Subst.: 27,3 ccm 1/10 n-HCl [1]). — 0,3190 g Subst.: 0,0400 g MgO. — 0,9828 g Subst.: 39,8 ccm 1/10 n-HCl [1]).

II. Salz aus Lösungen 1 : 2,2 : 8.

0,5816 g Subst.: 0,0716 g MgO. — 0,9466 g Subst.: 39,7 ccm 1/10 n-HCl [1]).

III. Salz aus Lösungen 1 : 2,2 : 10.

0,5196 g Subst.: 0,0622 g MgO. — 1,0626 g Subst.: 43,4 ccm 1/10 n-HCl [1]). — 0,5622 g Subst.: 0,0710 g MgO. — 1,0716 g

1) Da die Verbindung ununterbrochen Ammoniak abgibt, sind die Werte desselben durchweg zu niedrig.

Subst.: 46,1 ccm 1/10 n-HCl [1]). — 0,4238 g Subst.: 0,0514 g MgO. — 0,7394 g Subst.: 0,5274 g $C_6H_4(OH)_2$ [2]).

$[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot 1{,}5\,NH_3 + 6\,H_2O$ (644,05).

Ber.	Mg	7,55,		NH_3	7,93,	$C_6H_4O_2$	67,09.
Gef.	»	7,68,		»	7,05,	»	—
»	»	7,56,		»	6,9,	»	—
»	»	7,43,		»	7,15,	»	—
»	»	7,22,		»	6,95,	»	—
»	»	7,62,		»	7,33,	»	—
»	»	7,32,		»	—	»	70,0.

2. Saures Magnesiumsalz des Brenzcatechins.

Dieses Salz scheidet sich aus, wenn man zu Lösungen von Magnesiumchlorid und Brenzcatechin Alkalihydroxyd oder Ammoniak in nicht zu großer Menge hinzufügt. Man kann auf 1 Mol. Magnesiumchlorid 2 bis 3 Mol. Brenzcatechin nehmen und 1 bis 3 Mol. Alkalihydroxyd bzw. Ammoniak. Beim Natriumhydroxyd kann man auch 4 Mol. Brenzcatechin zusetzen. Man löst z. B. zuerst 6,0 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 13,2 g Brenzcatechin in 50 ccm Wasser und in dieser Lösung 3,6 g festes Natriumhydroxyd auf (Magnesium : Brenzcatechin : NaOH = 1 : 4 : 3). Die Abscheidung des Körpers beginnt bald. Man wäscht ihn mit Eiswasser und trocknet ihn über Schwefelsäure.

Man kann auch 2 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 2,4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser lösen und 7,8 g 25%ige Kalilauge hinzufügen (Mg : Brenzcatechin : KOH = 1 : 2,2 : 3,5). Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz über Schwefelsäure allmählich aus.

Farbloses, sandiges Pulver, u. d. M. kugelige Aggregate von Nädelchen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

---

1) Da die Verbindung ununterbrochen Ammoniak abgibt, sind die Werte desselben durchweg zu niedrig.

2) Diese Bestimmung des Brenzcatechins durch Ausäthern (S. 32) ist zu hoch, da das grün gewordene Salz außer dem Brenzcatechin färbende Substanz an den Aether abgibt.

Analysen.

I. Salz [1]) aus Lösungen 1 : 4 : 3 (NaOH).

0,6200 g Subst.: 0,0868 g MgO. — 0,3432 g Subst.: 0,2678 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1180 g Subst.: 0,2162 g CO_2, 0,0546 g H_2O. — 0,5960 g Subst.: 0,0842 g MgO.

II. Salz aus Lösungen 1 : 2,2 : 3,5 (KOH).

0,1952 g Subst.: 0,0760 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,4636 g Subst.: 0,0682 g MgO.

III. Salz aus Lösungen 1 : 2,2 : 3 (NH_3).

0,3846 g Subst.: 0,0556 g MgO.

$(C_6H_4O_2H)_2Mg + 2{,}5\,H_2O$ (287,4).

Ber.	Mg	8,46,	C	50,10,	H	5,26,	$C_6H_4O_2$ 75,18.
Gef.	»	8,44,	»	49,97,	»	5,18,	» 76,6.
»	»	8,52,	»	—	»	—	» —
»	»	8,51,	»	—	»	—	» —
»	»	8,87,	»	—	»	—	» —
»	»	8,72,	»	—	»	—	» —

III. Ueber ein Ammoniumsalz einer violetten Pyrogallol-ferrisäure.

(Vgl. oben S. 20.)

Man löst einerseits 4,4 g Ferriacetat [2]) in 12 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, andererseits 7,4 g Pyrogallol in 10 ccm Wasser und gießt die letztere Lösung zusammen mit 8,4 g 10%igem Ammoniak in die Ferriacetatlösung (Fe : Pyrogallol : NH_3 = 1 : 3 : 2,5). Aus der tief violettroten Lösung scheidet sich im Laufe eines Tages das Salz aus. Man wäscht es mit eiskaltem Wasser und trocknet es über Schwefelsäure. Die Eigenschaften desselben siehe oben S. 20.

Analyse.

0,5800 g Subst.: 0,1460 g Fe_2O_3 [3]). — 1,5730 g Subst.: 48,25 ccm 1/10 n-HCl. — 0,6110 g Subst.: 0,1532 g Fe_2O_3. — 1,3436 g Subst.: 41,2 ccm 1/10 n-HCl. — 0,1832 g Subst.: 0,2524 g CO_2, 0,0752 g H_2O. — 0,5216 g Subst.: 0,1304 g Fe_2O_3.

1) Es ist zu bemerken, daß die Salze etwas Alkali (rund 0,6% Na, 0,8% NH_3) enthalten.

2) $Fe_6(CH_3COO)_{15}(OH)_3 \cdot 3\,H_2O$ (1325); s. Z. a. Ch. 67, 250 (1910).

3) Durch Glühen bestimmt.

— 1,0740 g Subst.: 33,9 ccm 1/10 n-HCl. — 0,5100 g Subst.: 0,1256 g Fe_2O_3. — 0,9202 g Subst.: 29,03 ccm 1/10 n-HCl.

$[Fe_3(C_6H_3O_5)_5]\ H_6 \cdot (NH_3)_3 + 6\ H_2O$ (947,9).

Ber.	Fe	17,67,	C	37,98,	H	4,47,	NH_3	5,39.
Gef.	»	17,60,	»	—	»	—	»	5,22.
»	»	17,54,	»	37,57,	»	4,59,	»	5,23.
»	»	17,49,	»	—	»	—	»	5,37.
»	»	17,23,	»	—	»	—	»	5,37.

IV. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins und anderer Phenole mit Neutralsalzen.

(Vgl. oben S. 21.)

A. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit den Alkalisalzen der Brenzcatechin-Aluminiumsäure.

1. Kaliumsalz 1 : 6 : 2 (vgl. oben S. 21).

Diese Verbindung mit angelagertem Brenzcatechin scheidet sich aus einer Lösung von 4,8 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ und 8,8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser auf Zusatz von 6,7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, im Vakuum über Schwefelsäure aus (Al : Brenzcatechin : KOH = 1 : 4 : 6).

Farblose Kristalle, u. d. M. gestreifte Säulen, meist schlecht begrenzt, zuweilen gerade abgeschnitten oder dachförmig beendigt. Die wässerige Lösung reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus, nicht gegen Curcuma und Phenolphthalein.

Analyse.

0,5896 g Subst.: 0,0372 g Al_2O_3, 0,1240 g K_2SO_4. — 0,1349 g Subst.: 0,2643 g CO_2, 0,0544 g H_2O. — 0,3228 g Subst.: 0,2638 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,8070 g Subst.: 0,0554 g Al_2O_3, 0,1810 g K_2SO_4. — 0,1136 g Subst.: 0,2205 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,8950 g Subst.: 0,0630 g Al_2O_3, 0,2040 g K_2SO_4.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]\ K_2H + 3\ C_6H_4(OH)_2 + 2{,}5\ H_2O$ (805,5).

Ber.	Al	3,36,		K	9,71,	$C_6H_4O_2$	80,46,		H	4,50.
Gef.	»	3,35,		»	9,4,	»	80,17,	80,23,	»	4,51.
»	»	3,64,	3,73,	»	10,1, 10,2,	»	79,4,		»	4,55.

2. Natriumsalz 4 : 15 : 6 (vgl. oben S. 21 u. 22).

Man löst 6,0 g des tertiären Natriumsalzes der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure mit 10 H_2O (Nr. 1) in 20 ccm 1/1 n-Essigsäure (Al : $CH_3 \cdot COOH$ = 1 : 2) bei gewöhnlicher Temperatur und stellt ins Vakuum.

Farblose Kristalle, u. d. M. dicke, schiefwinkelige, gut begrenzte, aufeinander liegende, rissige Platten. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

Analyse.

0,4664 g Subst.: 0,0412 g Al_2O_3, 0,0890 g Na_2SO_4. — 0,1265 g Subst.: 0,2182 g CO_2, 0,0587 g H_2O. — 0,7246 g Subst.: 0,0636 g Al_2O_3, 0,1306 g Na_2SO_4. — 0,1295 g Subst.: 0,2218 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 0,1419 g Subst.: 0,2467 g CO_2. — 0,5602 g Subst.: 0,0496 g Al_2O_3, 0,1006 g Na_2SO_4.

$2\,[Al(C_6H_4O_2)_3]\,Na_2H + 2\,[Al(C_6H_4O_2)_2]\,Na + 5\,C_6H_4(OH)_2 + 23\,H_2O$ (2293,2).

Ber.	Al 4,73,	Na 6,02,	$C_6H_4O_2$ 70,66,	H 5,14.
Gef.	» 4,68,	» 6,18,	» 70,58,	» 5,19.
»	» 4,65, 4,69,	» 5,83, 5,81,	» 70,1, 71,1,	» 5,43.

3. Ammoniumsalz 6 : 16 : 9 (vgl. oben S. 22).

Dieses Salz erhält man aus einer in mäßiger Wärme bereiteten Lösung von 8,6 g des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure (Nr. 3) in 40 ccm 2/1 n-Essigsäure (Al : $CH_3 \cdot COOH$ = 1 : 4) im Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, durch eine Verunreinigung meist grün gefärbte, sehr schöne Kristalle, nämlich dicke, anscheinend quadratische Platten mit aufgesetzter flacher Pyramide. Verwittert über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkalisch.

Analyse.

0,5642 g Subst.: 0,0674 g Al_2O_3. — 1,2950 g Subst.: 46,8 ccm 1/10 n-HCl. — 0,1356 g Subst.: 0,2221 g CO_2, 0,0639 g H_2O. — 0,6914 g Subst.: 0,0834 g Al_2O_3. — 1,1746 g Subst.: 42,25 ccm 1/10 n-HCl. — 0,9274 g Subst.: 0,1106 g Al_2O_3. — 0,1237 g Subst.: 0,2064 g CO_2, 0,0670 g H_2O.

$$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + [Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2H + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + 2C_6H_4(OH)_2 + 29H_2O \quad (2880{,}9).$$

Ber. Al 6,30, NH_3 5,94, $C_6H_4O_2$ 66,97, H 5,90.
Gef. » 6,33, 6,40, 6,32, » 6,15, 6,13, » 67,02, 68,3, » 6,06.

B. Ueber saure und übersaure Alkalisalze des Brenzcatechins.
(Vgl. oben S. 22.)

1. Primäres Kaliumsalz, $C_6H_4(OH)(OK), \frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von Brenzcatechin in soviel einer etwa 15%igen alkoholischen Kalilauge, daß auf 1 Mol. Brenzcatechin 1,2 Mol. Kaliumhydroxyd kommen, aus.

Farbloses, kristallinisches Pulver, u. d. M. dicke, kurze Säulen und rechtwinklige Platten, häufig Durchkreuzungszwillinge.

Das Salz färbt sich rasch dunkelgrün. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Analyse.

0,5388 g Subst.: 0,3060 g K_2SO_4 [1]), 0,3744 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1456 g Subst.: 0,2443 g CO_2, 0,0512 g H_2O. — 0,5654 g Subst.: 0,3214 g K_2SO_4, 0,3988 g $C_6H_4(OH)_2$.

$$C_6H_4(OK)(OH) + \tfrac{1}{2}H_2O \quad (157{,}1).$$

Ber. K 24,89, $C_6H_4O_2$ 68,76, H 3,85.
Gef. » 25,48 [2]) 25,50 [2]), » 68,22, 68,66, 69,25, » 3,93.

2. Erstes übersaures Kaliumsalz,

$$C_6H_4(OH)(OK) + C_6H_4(OH)_2 + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Dieses Salz erhält man aus wässerigen Lösungen von Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd in für die Formel berechneten Mengen. Es scheidet sich aber auch aus Lösungen aus, welche etwas weniger oder etwas mehr Kaliumhydroxyd enthalten, nämlich auf 4 Mol. Brenzcatechin 1,5

1) Da die Veraschung dieser Salze leicht mit Verlusten von Alkali verknüpft ist, habe ich das Brenzcatechin durch Ausäthern aus schwefelsaurer Lösung beseitigt, worauf diese beim Eindampfen usw. das Alkali ohne Schwierigkeiten lieferte.

2) Die mangelhafte Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten rührt daher, daß das Salz an der Luft unter Grünfärbung Zersetzung erleidet.

oder 3 Mol. Kaliumhydroxyd. Zur Darstellung löst man 8,8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2,4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzu. Man läßt die Lösung an der Luft verdunsten. Dasselbe Salz erhält man aus einer Lösung von Brenzcatechin in alkoholischer Kalilauge, wenn auf 4 Mol. des ersteren 1 bis 2 Mol. Kaliumhydroxyd kommen. Zur Darstellung löst man das Brenzcatechin in etwa der vierfachen Menge Alkohol und fügt die berechnete Menge einer ungefähr 15%igen alkoholischen Kalilauge hinzu. Das Salz scheidet sich sofort aus.

Farblose Blättchen, u. d. M. teils große Platten von rhombischem Umriß, teils symmetrisch sechsseitige Platten. Färbt sich allmählich grünlich.

Die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Analysen.

a) Salz aus wässerigen Lösungen von Brenzcatechin und KOH im molekularen Verhältnis von 2 : 1.

0,6252 g Subst.: 0,2012 g K_2SO_4, 0,5192 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1224 g Subst.: 0,2354 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

b) Wie a), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 3.

0,7150 g Subst.: 0,2296 g K_2SO_4, 0,5852 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Wie a), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 1,5.

0,4990 g Subst.: 0,1608 g K_2SO_4, 0,4060 g $C_6H_4(OH)_2$.

d) Aus alkoholischer Lösung, Brenzcatechin : KOH = 2 : 1.

0,4430 g Subst.: 0,1418 g K_2SO_4. — 0,2660 g Subst.: 0,2170 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,5160 g Subst.: 0,1676 g K_2SO_4, 0,4136 g $C_6H_4(OH)_2$.

e) Wie d), aber Brenzcatechin : KOH = 4 : 1.

0,6562 g Subst.: 0,2114 g K_2SO_4, 0,5442 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,2800 g Subst.: 0,0894 g K_2SO_4.

$C_6H_4(OH)(OK) + C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ (267,2).

Ber. K 14,63.
Gef. » a) 14,44, b) 14,41, c) 14,46, d) 14,36, 14,58, e) 14,46, 14,33.
Ber. $C_6H_4O_2$ 80.86.
Gef. » a) 78,7, b) 80,35, c) 79,9, d) 80,1, 78,7, e) 81,4.

3. Zweites übersaures Kaliumsalz, $C_6H_4(OH)(OK) + 2\,C_6H_4(OH)_2$.

(Vgl. oben S. 23.)

Lösungen, welche auf 4 Mol. Brenzcatechin 0,5 bis 1 Mol. Kaliumhydroxyd enthalten, liefern dieses Salz. Man löst 8,8 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzu und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, große, lang prismatische Kristalle, die dauernd farblos bleiben. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Analysen.

a) Salz aus Lösungen im Verhältnis 4 : 0,5.

0,7044 g Subst.: 0,1646 g K_2SO_4, 0,6218 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,8146 g Subst.: 0,1884 g K_2SO_4. — 0,1257 g Subst.: 0,2729 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

b) Salz aus Lösungen 4 : 1.

0,6774 g Subst.: 0,1586 g K_2SO_4, 0,6014 g $C_6H_4(OH)_2$.

$C_6H_4(OH)(OK) + 2\,C_6H_4(OH)_2$ (368,2).

Ber. K 10,62,	$C_6H_4O_2$ 88,02,		H 4,65.
Gef. » 10,48, 10,1, 10,51,	» 86,7, 88,8, 87,1,		» 5,10.

4. Uebersaures Ammoniumsalz, $C_6H_4(OH)(O \cdot NH_4) + C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2}\,H_2O$.

(Vgl. oben S. 23.)

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, welche auf 4 Mol. Brenzcatechin 1 bis 3 Mol. Ammoniak enthalten. Zur Darstellung löst man 8,8 g Brenzcatechin in 40 ccm Wasser, fügt 6,8 g 10%iges Ammoniak hinzu und stellt über Natronkalk.

Farblose Kristalle von der Form des entsprechenden Kaliumsalzes Nr. 2. Das Salz gibt langsam Ammoniak ab.

Analysen.

a) Salz aus Lösungen 4 : 1.

0,6282 g Subst.: 25,75 ccm 1/10 n-HCl. — 0,4160 g Subst.: 0,3704 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Salz aus Lösungen 4 : 2.

0,9130 g Subst.: 34,81 ccm 1/10 n-HCl.

c) Salz aus Lösungen 4 : 3.

0,7926 g Subst.: 31,64 ccm 1/10 n-HCl. — 0,3956 g Subst.: 0,3570 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,5806 g Subst.: 22,54 ccm 1/10 n-HCl.

$C_6H_4(OH)(O \cdot NH_4) + C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ (246,1).

Ber.	NH_3 6,92,	$C_6H_4O_2$	87,80.
Gef.	» 6,98, 6,5, 6,80, 6,6,	»	87,4, 88,6.

5. Uebersaures Natriumsalz,

$2\,C_6H_4(ONa)(OH) + C_6H_4(OH)_2 + 8\,H_2O$.

(Vgl. oben S. 23.)

Dieses Salz kristallisiert aus wässerigen Lösungen der Komponenten in berechneter Menge; man erhält es aber auch aus Lösungen von Brenzcatechin und Natriumhydroxyd in den molekularen Verhältnissen 3 : 0,75, 3 : 1,5 und 3 : 2,25. Zur Darstellung löst man 6,6 g Brenzcatechin in 20 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 1,6 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser hinzu und läßt über Schwefelsäure kristallisieren.

Teils sehr langgestreckte Rhomboide, teils unregelmäßig achtseitige Tafeln von ovalem Umriß. Das farblose Salz ist luftbeständig.

Analysen.

a) Salz aus Lösungen 3 : 0,75.

0,6494 g Subst.: 0,1776 g Na_2SO_4, 0,4158 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Salz aus Lösungen 3 : 1,5.

0,6832 g Subst.: 0,1886 g Na_2SO_4, 0,4362 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Salz aus Lösungen 3 : 2.

0,4462 g Subst.: 0,1236 g Na_2SO_4, 0,2874 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,7404 g Subst.: 0,2008 g Na_2SO_4. — 0,1626 g Subst.: 0,2513 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

d) Salz aus Lösungen 3 : 2,25.

0,6750 g Subst.: 0,1870 g Na_2SO_4, 0,4188 g $C_6H_4(OH)_2$.

$2\,C_6H_4(ONa)(OH) + C_6H_4(OH)_2 + 8\,H_2O$ (517,2).

Ber.	Na 8,89,	$C_6H_4O_2$	62,66,	H	6,24.
Gef.	» 8,85,	»	62,86,	»	6,35.
»	» 8,94,	»	62,68,	»	—
»	» 8,97, 8,78, 8,97,	»	63,23, 63,25, 62,05,	»	—

C. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit Alkalisalzen von Carbonsäuren.

(Vgl. oben S. 24.)

I. Alkaliformiate und Brenzcatechin.

1. Natriumformiat + 1 Brenzcatechin.

Man löst 8,8 g Brenzcatechin und 5,5 g Natriumformiat ($H \cdot COONa : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 1$) in 15 ccm Wasser in der Wärme und stellt über Schwefelsäure. Man trocknet das Salz über Schwefelsäure.

Farblose, nadelförmige Kristalle, u. d. M. lange, gerade abgeschnittene Tafeln. Die konzentrierte wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verdünnte annähernd neutral.

Analyse.

0,6820 g Subst.: 0,2436 g Na_2SO_4 [1]), 0,3814 g $C_6H_4(OH)_2$ [2]). — 0,1344 g Subst.: 0,2112 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,4206 g Subst.: 0,1520 g Na_2SO_4, 0,2346 g $C_6H_4(OH)_2$.

$H \cdot COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$ (196,05).

Ber.	Na 11,73,	C 42,85,	H 4,63,	$C_6H_4(OH)_2$ 56,13,
Gef.	» 11,56, 11,70,	» 42,86,	» 4,88,	» 55,90, 55,80.

2. Natriumformiat + 2 Brenzcatechin.

Man löst 5,8 g Brenzcatechin und 2,1 g Natriumformiat ($H \cdot COONa : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 1,75$) in 10 ccm Wasser unter Erwärmen und stellt über Schwefelsäure. Man trocknet über Schwefelsäure.

Farbloses, nadeliges Salz, u. d. M. vierseitige, rechtwinklig abgeschnittene, parallel aggregierte Säulen. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus wie diejenige des ersten Salzes.

Analyse.

0,5030 g Subst.: 0.1216 g Na_2SO_4. — 0,0908 g Subst.: 0,1820 g CO_2, 0,0424 g. H_2O. — 0,5030 g Subst.: 0,1232 g Na_2SO_4, 0,3732 g $C_6H_4(OH)_2$.

1) Die Alkalibestimmungen wurden, wie oben S. 42 Anm. 1 angegeben ist, ausgeführt.

2) Siehe über diese Bestimmung des Brenzcatechins oben S. 32 Anm. 2.

$H \cdot COONa + 2\,C_6H_4(OH)_2$ (288,1).

Ber.	Na 7,98,	C 54,15,	H 4,54,	$C_6H_4(OH)_2$	76,41.
Gef.	» 7,82, 7,93,	» 54,67,	» 5,22,	»	74,20.

3. Kaliumformiat + 1 Brenzcatechin.

Man löst 2,5 g Kaliumformiat und 1,65 g Brenzcatechin ($H \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 2 : 1$) in 10 ccm Wasser und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure.

Farblose, dicke, rechtwinklige Tafeln, welche bis 2 cm lang und ½ cm breit sind. Das Salz ist etwas hygroskopisch. Die Reaktion der wässerigen Lösung ist dieselbe, wie bei den vorhergehenden Salzen.

Analyse.

0,6146 g Subst.: 0.2762 g K_2SO_4, 0,3362 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,7122 g Subst.: 0,3258 g K_2SO_4, 0,3846 g $C_6H_4(OH)_2$.

$H \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$ (194,1).

Ber.	K 20,14,	$C_6H_4(OH)_2$	56,6.
Gef.	» 20,16, 20,50,	»	54,7, 54,0.

4. 4 Kaliumformiat + 7 Brenzcatechin.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von 2,5 g Kaliumformiat und 3,3 g Brenzcatechin ($H \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 1$) im Vakuum über Schwefelsäure aus.

Sehr schmale, lange, meist schlecht begrenzte, zuweilen schräg abgeschnittene Tafeln. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

Analyse.

0,5914 g Subst.: 0,1792 g K_2SO_4, 0,4058 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1680 g Subst.: 0,3010 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,5918 g Subst.: 0,1858 g K_2SO_4, 0,4056 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,4948 g Subst.: 0,3390 g $C_6H_4(OH)_2$.

$4\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2 + H_2O$ (1124,7).

Ber.	K 13,90,	C 49,08,	H 4,30,	$C_6H_4(OH)_2$	68,49.
Gef.	» 13,60, 14,09,	» 48,86,	» 4,34,	»	68,62, 68,54, 68,51.

5. 2 Kaliumformiat + 7 Brenzcatechin.

Aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis von 1 : 3 erhält man zuerst eine Ausscheidung eines uneinheitlichen, trüben Salzes und hierauf die glashellen Kristalle der Verbindung. Dagegen kristallisiert das Salz aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2,75 sogleich rein aus.

Man löst 2,5 g Kaliumformiat und 9,06 g bzw. 9,9 g Brenzcatechin ($H \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 2{,}75$, bzw. 1 : 3) in 15 ccm Wasser und stellt die Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum.

Glashelle, sehr gut ausgebildete, dicktaflige, vielflächige, bis 2 cm große Kristalle.

Analysen.

I. Verbindung aus Lösungen 1 : 2,75.

0,7584 g Subst.: 0,1410 g K_2SO_4. — 0,1828 g Subst.: 0,3738 g CO_2, 0,0800 g H_2O.

II. Verbindung aus Lösungen 1 : 3.

0,6742 g Subst.: 0,1260 g K_2SO_4, 0,5404 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1834 g Subst.: 0,3742 g CO_2, 0,0806 g H_2O. — 0,6150 g Subst.: 0,1134 g K_2SO_4, 0,4962 g $C_6H_4(OH)_2$.

$2\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2$ (938,5).

Ber.	K 8,33,	C 56,26	H 4,73,	$C_6H_4(OH)_2$	82,08.
Gef.	I. » 8,34,	» 55,80,	» 4,89,	»	80,2.
»	II. » 8,38, 8,27,	» 55,65,	» 4,92,	»	80,7.

II. Alkaliacetate und Brenzcatechin.

1. Kalium-acetat + 1 Brenzcatechin.

Dieses Salz erhält man am besten aus einer in mäßiger Wärme bereiteten Lösung von 4,4 g Brenzcatechin und 4,0 g Kaliumacetat ($CH_3 \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 1$) in 15 ccm 96%igem Alkohol. Man trocknet die Verbindung über Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung der Komponenten in demselben molekularen Verhältnis (4,4 g Brenzcatechin und 4,0 g Kaliumacetat und 10 ccm Wasser) erhält man zunächst eine oder mehrere Kristallisationen eines sauren Kalium-Brenzcatechinates und dann erst das obige Salz. Das erstere reagiert auch in verdünnter, wässeriger

Lösung alkalisch [1]) zum Unterschied von der Brenzcatechin-Kaliumacetat-Verbindung.

Farblose Kristalle, u. d. M. sehr lange, schmale, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus wie diejenige der Formiatverbindungen (s. oben S. 46).

Analysen.

I. Verbindung aus alkoholischer Lösung.

0,5976 g Subst.: 0,2466 g K_2SO_4, 0,3130 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1272 g Subst.: 0,2152 g CO_2, 0,0528 g H_2O. — 0,5236 g Subst.: 0,2174 g K_2SO_4, 0,2714 g $C_6H_4(OH)_2$.

II. Verbindung aus wässeriger Lösung.

a) Aus einer Lösung von $CH_3 \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 1$. 0,3374 g Subst.: 0,1396 g K_2SO_4, 0,1806 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Aus einer Lösung von $CH_3 \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 2 : 1$. 0,5330 g Subst.: 0,2254 g K_2SO_4, 0,2780 g $C_6H_4(OH)_2$.

$CH_3 \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$ (208,2).

Ber.	K 18,78,	C 46,12,	H 4,36,	$C_6H_4(OH)_2$	52,86.
Gef. I.	» 18,52, 18,63,	» 46,14,	» 4,64,	»	52,4, 51,8.
» II. a)	» 18,57,	» —	» —	»	52,5.
» b)	» 18,98,	» —	» —	»	51,2.

2. 2 Kalium-acetat + 5 Brenzcatechin.

Man löst 5 bis 6 g Brenzcatechin und 2 g Kaliumacetat ($CH_3 \cdot COOK : C_6H_4(OH)_2 = 1 : 2{,}25$ bis 2,75) in 8 ccm 96%igem Alkohol in der Wärme und stellt über Schwefelsäure. Aus der Lösung scheiden sich neben den charakteristischen oktaedrischen Kristallen des Salzes noch einzelne feine Nadeln aus, von welchen es leicht mechanisch getrennt werden kann.

Farblose, oktaedrische Kristalle. Die Reaktion der wässerigen Lösung gegen Lackmus ist dieselbe wie die der anderen Formiate und Acetate.

Analyse.

0,6628 g Subst.: 0,1562 g K_2SO_4, 0,4866 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,5860 g Subst.: 0,1334 g K_2SO_4, 0,4380 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1500 g Subst.: 0,3010 g CO_2, 0,0706 g H_2O.

$2\,CH_3 \cdot COOK + 5\,C_6H_4(OH)_2$ (746,4).

Ber.	K 10,48,	C 54,66,	H 4,87,	$C_6H_4(OH)_2$	73,71.
Gef.	» 10,57, 10,22,	» 54,73,	» 5,27,	»	73,4, 74,7.

1) Siehe oben S. 42 ff.

III. Kalium-succinate und Brenzcatechin.

1. Monokalium-succinat + 2 Brenzcatechin.

Diese Verbindung erhält man aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in mehreren molekularen Verhältnissen, nämlich 1 : 1 : 1; 1 : 1 : 2; 1 : 1 : 3 und 1 : 1,5 : 2.

Man löst 1,2 g Bernsteinsäure und 2,2 g Brenzcatechin in 10 ccm 1/1 n-KOH (Bernsteinsäure : KOH : $C_6H_4(OH)_2$ = 1 : 1 : 2) unter gelindem Erwärmen auf und läßt über Schwefelsäure kristallisieren.

Dieses Salz besitzt ausgezeichnete Kristallisationskraft. Aus der Lösung 1 : 1 : 2 und 1 : 1 : 3 ausgeschieden bildet es lange, dicke, beiderseits ungleichseitig dachförmig begrenzte Tafeln; aus der Lösung 1 : 1 : 1 scheidet es sich in dicken, gestreiften, schlecht begrenzten Säulen aus; aus der Lösung 1 : 1,5 : 2 kristallisiert es in sehr schönen, teils spitz rhombischen Tafeln, teils, indem die spitzen Ecken der Rhomben abgeschnitten sind, in sechsseitigen Tafeln.

Die wässerige Lösung dieses Salzes reagiert stark sauer.

Analysen.

a) Verbindung aus Lösungen 1 : 1 : 1.

0,5996 g Subst.: 0,1374 g K_2SO_4, 0,3472 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Verbindung aus Lösungen 1 : 1 : 2.

0,5574 g Subst.: 0,1274 g K_2SO_4. — 0,1678 g Subst: 0,3124 g CO_2, 0,0706 g H_2O.

c) Verbindung aus Lösungen 1 : 1 : 3.

0,5844 g Subst.: 0,1318 g K_2SO_4, 0,3490 g $C_6H_4(OH)_2$.

d) Verbindung aus Lösungen 1 : 1,5 : 2.

0,5086 g Subst.: 0,1172 g K_2SO_4, 0,2926 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1456 g Subst.: 0,2690 g CO_2, 0,0616 g H_2O. — 0,4138 g Subst.: 0,0966 g K_2SO_4, 0,2424 g $C_6H_4(OH)_2$.

$$COOK \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH + 2\,C_6H_4(OH)_2 \quad (376{,}2).$$

Ber.	K 10,39,	C 51,03,	H 4,55,	$C_6H_4(OH)_2$ 58,50.	
Gef. a)	» 10,29,	» —	» —	» 57,9.	
» b)	» 10,26,	» 50,78,	» 4,71,	» —	
» c)	» 10,12,	» —	» —	» 59,7.	
» d)	» 10,34, 10,47,	» 50,39,	» 4,73,	» 57,5, 58,6.	

2. Dikalium-succinat + 3 Brenzcatechin.

Dieses Salz erhält man aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in den molekularen Verhältnissen 1 : 2 : 1 bis 1 : 2 : 3. Man löst 1,2 g Bernsteinsäure und 3,3 g Brenzcatechin in 20 ccm 1/1 n-KOH (Bernsteinsäure : KOH : $C_6H_4(OH)_2$ = 1 : 2 : 3) unter gelindem Erwärmen auf und läßt über Schwefelsäure kristallisieren. Man trocknet über Schwefelsäure.

Dieses Salz bildet teils gut, teils schlecht begrenzte, flache Säulen; aus der Lösung 1 : 2 : 1 scheidet es sich in rhombischen Tafeln aus. Die konzentrierte, wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verdünnte annähernd neutral.

Analysen.

a) Verbindung aus Lösungen 1 : 2 : 1.

0,4998 g Subst.: 0,1480 g K_2SO_4, 0,2710 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Verbindung aus Lösungen 1 : 2 : 2.

0,6834 g Subst.: 0,1946 g K_2SO_4, 0,3610 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,5646 g Subst.: 0,1580 g K_2SO_4, 0,2994 g $C_6H_4(OH)_2$.

c) Verbindung aus Lösungen 1 : 2 : 3.

0,5914 g Subst.: 0,1664 g K_2SO_4, 0,3146 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1562 g Subst.: 0,2516 g CO_2, 0,0778 g H_2O.

$COOK \cdot (CH_2)_2 \cdot COOK + 3\,C_6H_4(OH)_2 + 4{,}5\,H_2O$ (605,4).

Ber.	K 12,91,	C 43,61,	H 5,16,	$C_6H_4(OH)_2$ 54,53.		
Gef. a)	» 13,29,	» —	» —	» 54,2.		
» b)	» 12,78, 12,56,	» —	» —	» 52,80, 53,0.		
» c)	» 12,63,	» 43,93,	» 5,57,	» 53,2.		

3. Dikalium-succinat + 5 Brenzcatechin.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen von Bernsteinsäure, Kaliumhydroxyd und Brenzcatechin in den molekularen Verhältnissen 1 : 2 : 4 und 1 : 2 : 5 aus. Man löst 1,2 g Bernsteinsäure und 5,5 g Brenzcatechin in 20 ccm 1/1 n-KOH unter Erwärmen auf (Bernsteinsäure : KOH : $C_6H_4(OH)_2$ = 1 : 2 : 5). Das Salz wird über Schwefelsäure getrocknet.

Ungleich sechsseitige, sehr gut begrenzte Säulen. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus, wie diejenige des vorhergehenden Salzes.

Analysen.

a) Verbindung aus Lösungen 1 : 2 : 4.

0,6166 g Subst.: 0,1400 g K_2SO_4, 0,4306 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,6338 g Subst.: 0,1454 g K_2SO_4, 0,4404 g $C_6H_4(OH)_2$.

b) Verbindung aus Lösungen 1 : 2 : 5.

0,5334 g Subst.: 0,1202 g K_2SO_4, 0,3786 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1442 g Subst.: 0,2846 g CO_2, 0,0668 g H_2O.

$COOK \cdot (CH_2)_2 \cdot COOK + 5\,C_6H_4(OH)_2 + H_2O$ (762,4).

Ber.	K 10,26,	C 53,51,	H 4,76,	$C_6H_4(OH)_2$ 72,16.	
Gef. a)	» 10,19, 10,29,	» —	» —	» 69,8,	69,5.
» b)	» 10,11,	» 53,82,	» 5,18,	» 71,0.	

4. Natrium-salicylat + Brenzcatechin.

Man löst 5,5 g Brenzcatechin und 8,0 g Natriumsalicylat (Natriumsalicylat : Brenzcatechin = 1 : 1) in 30 ccm Wasser und läßt im Vakuum über Schwefelsäure kristallisieren.

Man streicht das farblose, äußerst feinnadelige Salz auf Ton und läßt es über Schwefelsäure trocknen. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus ganz schwach sauer.

Analyse.

0,2000 g Subst.: 0,0486 g Na_2SO_4. — 0,6070 g Subst.: 0,1492 g Na_2SO_4, 0,2256 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1410 g Subst.: 0,2800 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_6H_4(OH) \cdot COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$ (288,1).

Ber. Na 7,98,	C 54,14,	H 4,55,	$C_6H_4(OH)_2$ 38,20.	
Gef. » 7,87, 7,96,	» 54,16,	» 4,44,	» 37,2.	

D. Ueber Verbindungen des Brenzcatechins mit benzolsulfonsaurem Kalium und Calciumchlorid.

(Vgl. oben S. 27.)

1. Benzolsulfonsaures Kalium + 1 Brenzcatechin.

Aus den Lösungen der Komponenten erhält man, auch wenn das Brenzcatechin in ziemlichem Ueberschuß vorhanden ist ($C_6H_5SO_3K$: Brenzcatechin = 1 : 1 bis 4), immer dieselbe Verbindung von einem Molekül benzolsulfonsaurem Kalium mit einem Molekül Brenzcatechin.

Man löst 3,92 g benzolsulfonsaures Kalium und 2,2 g Brenzcatechin ($C_6H_5SO_3K$: Brenzcatechin = 1 : 1) in 30 ccm

Wasser bei mäßiger Wärme auf. In kurzer Zeit scheidet sich aus dieser Lösung die Verbindung in reichlicher Menge in sechsseitigen, dünnen, glänzenden Blättchen aus. Man streicht sie auf Ton und trocknet sie über Schwefelsäure.

Analysen.

I. Verbindung aus Lösungen 1 : 1.

0,5894 g Subst.: 0,1644 g K_2SO_4, 0,1978 g $C_6H_4(OH)_2$ [1]). — 0,1314 g Subst.: 0,2256 g CO_2, 0,0476 g H_2O. — 0,4798 g Subst.: 0,1348 g K_2SO_4, 0,1610 g $C_6H_4(OH)_2$.

II. Verbindung aus Lösungen 1 : 2.

0,4612 g Subst.: 0,1284 g K_2SO_4, 0,1564 g $C_6H_4(OH)_2$.

III. Verbindung aus Lösungen 1 : 4.

0,5452 g Subst.: 0,1438 g K_2SO_4, 0,2010 g $C_6H_4(OH)_2$.

$C_6H_5 \cdot SO_3K + C_6H_4(OH)_2$ (306,2).

Ber.	K 12,77,	C 47,03,	H 3,62,	$C_6H_4(OH)_2$ 35,9.
Gef.	» 12,52,	» 46,82,	» 4,00,	» 33,6.
»	» 12,61,	» —	» —	» 33,6.
»	» 12,49,	» —	» —	» 33,9.
»	» 11,8,	» —	» —	» 36,9.

2. Calciumchlorid + 4 Brenzcatechin + 2 Aethylalkohol.

Man löst 3,3 g wasserfreies Calciumchlorid und 13,2 g Brenzcatechin ($CaCl_2$: Brenzcatechin = 1 : 4) in 30 ccm absolutem Alkohol in der Wärme auf und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Im Laufe mehrerer Tage scheidet sich das Salz aus. Es wird mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält es auch aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Calciumchlorid nur 3 Mol. Brenzcatechin enthalten.

Farblose, plattige, vielflächige, sehr gut ausgebildete Kristalle.

Analysen.

I. Salz aus Lösungen 1 : 4.

0,7514 g Subst.: 0,0654 g CaO, 0,5016 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,1700 g Subst.: 0,3212 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 0,5448 g Subst.: 0,2424 g AgCl.

1) Bestimmung des Brenzcatechins durch Ausäthern in neutraler Lösung, siehe oben S. 32.

II. Salz aus Lösungen 1 : 3.

0,6502 g Subst.: 0,0564 g CaO, 0,4298 g $C_6H_4(OH)_2$. — 1,0016 g Subst.: 0,0892 g CaO, 0,6736 g $C_6H_4(OH)_2$.

$CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_5OH$ (643,3).

Ber.	Ca	6,23,	C	52,23,	H	5,64,	Cl	11,02,	$C_6H_4(OH)_2$	68,40.
Gef.	»	6,22,	»	51,5,	»	5,74,	»	11,01,	»	66,8.
»	»	6,20,	»	—	»	—	»	—	»	66,1.
»	»	6,36,	»	—	»	—	»	—	»	67,2.

E. Ueber Verbindungen einiger anderer Phenole mit Kaliumacetat.

(Vgl. oben S. 28.)

Kaliumacetat + 2 Phenol.

Diese Verbindung kristallisiert aus Lösungen der Komponenten in absolutem Alkohol, welche auf 1 Mol. Kaliumacetat 1 bis 5 Mol. Phenol enthalten. Man löst 3,8 g Phenol und 2 g Kaliumacetat ($CH_3 \cdot COOK$: Phenol = 1 : 2) in 20 ccm absolutem Alkohol in mäßiger Wärme und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und legt es, da es hygroskopisch ist, sogleich über Schwefelsäure.

Farblose, gleichmäßig und ungleichmäßig dachförmig begrenzte, große Tafeln. Beim Uebergießen des Salzes mit wenig Wasser scheidet sich das Phenol ölartig ab.

Analysen.

I. Salz aus Lösungen 1 : 2.

0,4636 g Subst.: 0,1400 g K_2SO_4. — 0,6642 g Subst.: 0,2002 g K_2SO_4. — 0,1334 g Subst.: 0,2826 g CO_2, 0,0660 g H_2O.

II. Salz aus Lösungen 1 : 1.

0,6506 g Subst.: 0,2068 g K_2SO_4.

III. Salz aus Lösungen 1 : 5.

0,5364 g Subst.: 0,1538 g K_2SO_4.

$CH_3 \cdot COOK + 2\,C_6H_5(OH)$ (286,2).

Ber.	K 13,66,	C 58,70,	H 5,28.
Gef.	» 13,55,	» —	» —
»	» 13,53,	» 57,8 [1]),	» 5,54.
»	» 14,3,	» —	» —
»	» 12,9,	» —	» —

Aus einer Lösung von 1 g Kaliumacetat und 1,1 g Hydrochinon in 4 ccm Alkohol scheiden sich über Schwefelsäure in reichlicher Menge sehr dünne, gleich- und ungleichmäßig dachförmig begrenzte, farblose Tafeln aus. Die wässerige Lösung der Verbindung reagiert neutral. Sie gibt die Reaktionen des Hydrochinons. Beim Veraschen hinterläßt die Verbindung Alkalicarbonat. Ich habe sie nicht quantitativ analysiert.

Eine Lösung von 1 g Kaliumacetat und 1,3 g Pyrogallol in 5 ccm Alkohol liefert über Schwefelsäure eine reichliche Menge großer, dünner, teils dachförmig, teils rechtwinklig begrenzter farbloser Tafeln, welche Pyrogallol und Alkali enthalten. Ich habe auch diese Verbindung nicht quantitativ analysiert.

V. Ueber Verbindungen von Neutralsalzen mit Brenzcatechin und gleichzeitig mit Essigsäure.

(Vgl. oben S. 28.)

1. Essigsäurehaltiges Aluminium-Brenzcatechin-Kaliumsalz.

Man bekommt dieses Salz aus wässerigen Lösungen von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und Kaliumacetat, welche auf 1 Atom Aluminium 3 Mol. Brenzcatechin und 6—20 Mol. Kaliumacetat enthalten. Die Salze, welche mit den untersten und obersten Kaliumacetatmengen erhalten werden, können im Kalium- und Brenzcatechingehalt etwas von den Werten abweichen, die für die aufgestellte Formel berechnet sind. 9 bis 12 Mol. sind die geeignetste Menge.

---

1) Dieser zu niedrige Wert rührt von der großen Hygroskopizität der Verbindung her.

Man löst 2,8 g Aluminiumacetat [1]), 3,3 g Brenzcatechin und 9 g Kaliumacetat (Al : Brenzcatechin : $CH_3 \cdot COOK$ = 1 : 3 : 9) in 40 ccm Wasser in einem langhalsigen Kolben durch vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad, filtriert die grünlich gefärbte Lösung und läßt dieselbe im Vakuum über Schwefelsäure einige Tage stehen. In dieser Zeit scheidet sich das Salz in Form von halbkugeligen Drusen aus. Die einzelnen Kriställchen sind langplattig. Man wäscht mit eiskaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer.

Analysen.

I. Salz aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis Al : $C_6H_4(OH)_2$: $CH_3 \cdot COOK$ = 1 : 3 : 9.

0,5514 g Subst.: 0,0544 g Al_2O_3, 0,1476 g K_2SO_4, 0,3700 g $C_6H_4(OH)_2$ [2]). — 0,9890 g Subst.: 18,05 ccm 1/10 n-NaOH [3]). — 0,1384 g Subst.: 0,2460 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,5652 g Subst.: 0,0558 g Al_2O_3, 0,1474 g K_2SO_4, 0,3808 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,9914 g Subst.: 17,9 ccm 1/10 n-NaOH.

II. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 6.

0,5162 g Subst.: 0,0548 g Al_2O_3, 0,1340 g K_2SO_4, 0,3608 g $C_6H_4(OH)_2$.

III. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 12.

0,7212 g Subst.: 0,0740 g Al_2O_3, 0,2024 g K_2SO_4, 0,4700 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,9800 g Subst.: 18,56 ccm 1/10 n-NaOH.

IV. Salz aus Lösungen 1 : 3 : 20.

0,6250 g Subst.: 0,0652 g Al_2O_3, 0,1754 g K_2SO_4, 0,4092 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,7802 g Subst.: 15,55 ccm 1/10 n-NaOH. — 0,1320 g Subst.: 0,2314 g CO_2, 0,0490 g H_2O.

---

1) Zur Darstellung des Aluminiumacetates löste ich zuerst 40,8 g $CH_3 \cdot COONa \cdot 3\,H_2O$ in etwa 120 ccm Wasser und in dieser Lösung 24,1 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (auf 1 Mol. Aluminiumchlorid 3 Mol. Natriumacetat). Im Laufe eines Tages schied sich eine reichliche Menge eines kristallisierten, basischen Aluminiumacetates aus. Ich wusch es mit eiskaltem Wasser und trocknete es über Schwefelsäure.

0,9650 g Subst.: 0,1770 g Al_2O_3 = 9,73 % Al.

2) Siehe über die Bestimmung des Brenzcatechins durch Ausäthern aus schwefelsaurer Lösung oben S. 32 Anm. 2. Die vom Brenzcatechin befreite saure Lösung liefert in bekannter Weise Aluminium und Alkali.

3) Bestimmung der Essigsäure nach B. 46, 881 (1913) Anm. 1.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_2]K + C_6H_4(OH)_2 + 2CH_3COOH + 9H_2O$ (984,8).

Ber.	Al	5,50,	K	11,91,	C	48,74,	$C_6H_4O_2$	65,82,	$CH_3 \cdot COO$	11,98.
Gef.	»	5,23,	»	12,01,	»	48,48,	»	65,9,	»	10,8.
»	»	5,24,	»	11,70,	»	—	»	66,1,	»	10,7.
»	»	5,63,	»	11,65,	»	—	»	68,6,	»	—
»	»	5,44,	»	12,53,	»	—	»	64,0,	»	11,2.
»	»	5,53,	»	12,60,	»	47,8,	»	64,3,	»	11,8.

2. Natriumacetat + 2 Brenzcatechin + 1 Essigsäure.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von 2,8 g $CH_3 \cdot COONa \cdot 3H_2O$ und 4,4 g Brenzcatechin in 10 ccm 2/1 n-Essigsäure ($CH_3 \cdot COONa$: Brenzcatechin : $CH_3 \cdot COOH$ = 1 : 2 : 1) über Schwefelsäure aus.

Große, farblose, sechsseitige, dicke, sehr gut ausgebildete, längliche Platten. Verwittert nicht über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer.

Analyse.

0,4322 g Subst.: 0,0868 g Na_2SO_4, 0,2638 g $C_6H_4(OH)_2$. — 0,8658 g Subst.: 24,6 ccm 1/10 n-NaOH [1]).

$CH_3 \cdot COONa + 2C_6H_4(OH)_2 + CH_3COOH$ (362,1).

Ber.	Na	6,35,	$C_6H_4(OH)_2$	60,78,	$CH_3 \cdot COOH$	16,58.
Gef.	»	6,50,	»	61,0,	»	17,05.

Tübingen, Chemisches Laboratorium, August 1914.

---

1) Die Essigsäure wurde direkt in der wässerigen Lösung der Verbindung titriert unter Anbringung einer Korrektur für die vom Brenzcatechin verbrauchte Menge Lauge auf Grund eines blinden Versuches.